

6Li 同位体交換によるリチウムイオン電池正極材中のLi 拡散機構の研究

著者	長谷川 源
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19625号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00132996

博士学位論文

^6Li 同位体交換によるリチウムイオン電池正極材中の
Li 拡散機構の研究

Study on Li diffusion in cathode materials of
lithium-ion batteries by ^6Li isotope exchange

長谷川 源

令和 2 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	リチウムイオン電池の歴史とこれから	1
1.2	リチウムイオン電池の起電力	6
1.3	リチウムイオン電池内での様々な電荷の移動過程	8
1.4	リチウムイオン電池における動力学	10
1.4.1	活物質—電解質界面におけるイオン交換速度	10
1.4.2	活物質内部におけるイオン・電子の輸送	13
第 2 章	リチウムイオン電池と Li 拡散	15
2.1	拡散係数と電池の大きさ	15
2.2	拡散係数の定義	17
2.3	拡散方程式	18
2.3.1	拡散方程式の解	18
2.3.2	リチウムイオン電池における境界条件	20
2.4	正極における拡散係数測定法とその現状	22
2.4.1	電気化学的手法	22
2.4.2	NMR による手法	24
2.4.3	μ^+ SR による手法	26
2.4.4	中性子線による手法	27
2.4.5	SIMS による手法	29
2.5	本研究の目的	30
第 3 章	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 多結晶配向薄膜の拡散現象	32
3.1	緒言	32
3.2	実験方法	35
3.2.1	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の作製	35
3.2.2	ステップ同位体交換法	36
3.2.3	PITT 測定	37

3.3	実験結果と考察	38
3.3.1	LMO 薄膜の特性評価	38
3.3.2	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li トレーサー拡散係数	40
3.3.3	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li 化学拡散係数	50
3.3.4	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li トレーサー拡散係数の温度依存性	54
3.4	まとめ	56
第 4 章	Li_xCoO_2 多結晶配向薄膜の拡散現象	58
4.1	緒言	58
4.2	実験方法	60
4.2.1	Li_xCoO_2 薄膜の作製	60
4.2.2	ステップ同位体交換法	61
4.2.3	DFT 計算	61
4.3	実験結果と考察	62
4.3.1	LCO 薄膜の特性評価	62
4.3.2	Li_xCoO_2 薄膜における Li トレーサー拡散係数	65
4.3.3	Li_xCoO_2 薄膜における c 軸方向拡散モデル	70
4.3.4	トレーサー拡散係数と化学拡散係数の比較	76
4.4	まとめ	78
第 5 章	単結晶 Li_xCoO_2 における拡散係数測定	80
5.1	緒言	80
5.2	実験方法	82
5.2.1	電気化学測定と電気化学的 Li 脱離	82
5.2.2	同位体トレーサー測定	82
5.3	実験結果と考察	84
5.3.1	LCO 単結晶の電気化学特性	84
5.3.2	Li_xCoO_2 単結晶における ab 面内のトレーサー拡散係数	88
5.3.3	Li_xCoO_2 単結晶における PITT 測定	92
5.4	まとめ	95
第 6 章	まとめ・結論	96

参考文献	97
謝辞	104

第1章 序論

1.1 リチウムイオン電池の歴史とこれから

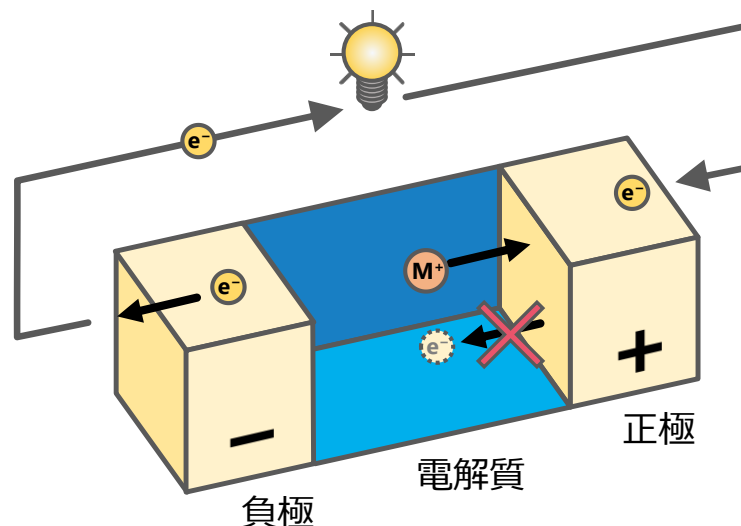


図 1.1 化学電池の模式図

電池, 特に化学電池は大きく分けると3つの部材で構成されている。正極, 負極, 電解質の3つである。化学電池は正極—負極間における酸化還元反応を制御することで化学エネルギーを電気エネルギーへ変換する。イオンのみが透過できるフィルターとして電解質を使用することで電子の流れを外部回路へ取り出すことを可能にしている(図 1.1)。その化学電池の中で近年注目を浴びているのがリチウムイオン電池である。

リチウムイオン電池は電気化学反応に Li を用いる二次電池である。この電池はモバイル端末の急速な発展を支えてきたデバイスであり, また近年, 脱炭素社会の実現に向けて重要な役割を担うと期待されている。その期待度の大きさは 2019 年のノーベル化学賞受賞[1]からもわかる。

そもそも Li は電池の構成元素として高いポテンシャルを持っている。一つは非常に低い標準電極電位 (Li/Li^+ で -3.05 V)を有する点(表 1.1 参照), もう一つは単体において 0.53 g cm^{-3} と非常に密度が軽い元素という点である。高エネルギー密度な電池を作るアプローチは

1. 反応して得られる電子 1 つ当たりのエネルギーを大きくする。
2. 反応にかかわる原子 1 つあたりの平均質量を小さくする。

の2通りであるため, いかに Li がおあつらえ向きの特性をしているかわかるであろう。しかし, 単体の Li 金属は反応性が高く, 水分が存在する環境や大気中では扱えない。したがってこの Li とどう付き合っていくかがリチウムイオン電池開発において重要な問題となった。

表 1.1 Liと地殻中の主要な元素における標準電極電位[3]

電極反応	25°C における標準電極電位 (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.68
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.84
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63

一般的な化学電池の電解質は水溶液である. Li を用いた電池を開発するためにはまず, 適切な非水系電解液を開発しなければならなかった.

今日のリチウムイオン電池につながる非水系電解液の報告は 1958 年の William S. Harris の炭酸プロピレン (Propylene carbonate : PC) にはじまる[2]. 環状エステル溶媒中の金属メッキに関する彼の研究の中で PC はアルカリ金属イオンに対して非常に良い電気化学特性を示した. この発見は徐々に社会へ浸透していき, 炭酸エステル系の電解液が今現在もリチウムイオン電池の主要な電解液となっている.

実用に耐えうる電解液を獲得したことにより, Li を利用した二次電池の開発は新たな段階へとうつる. 当時, 負極材は Li 金属が想定されていたためそれに適合した正極材の探索が重点的に行われた. M. Stanley Whittingham は TiS_2 の化学的インターカレーションが全 Li 組成 ($0 < x < 1$) によって可能であることに着目し 1976 年に Li_xTiS_2 を用いた二次電池の実証を行った[4]. 電池の起電力は 2.5 V, 初期電流密度は 10 mA cm^{-2} を記録し, $x\text{Li} + \text{TiS}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{TiS}_2$ という単相反応が可逆的に行われることが示された. Li_xTiS_2 を用いた二次電池の開発は Whittingham の共同研究先である Exxon Research and Engineering Company によって 45 Wh の大型セルを作成するところまでいったが[5], サイクル劣化によって生じる Li デンドライトを抑えることができずにいた. このデンドライトは正極に到達するほど大きく成長し, 短絡や火災などの危険性があったため, 商業的な開発は一度頓挫してしまう.

Li デンドライトの問題を回避するため, 負極に Li 金属を用いないロッキングチェア型セルの開発が盛んになった. このセルのコンセプトは酸化還元反応に使用する稼働イオンを正極・負極の両方でイオンのまま貯蔵するというものである. Li を金属化させないため必然的に動作電位は金属 Li 負極に劣るが, 安全性の極めて高い電池が作れると期待された.

負極にインターカレーション材料を使うデメリットを補うほどの高電位の正極材が 1980 年に John B. Goodenough のもとで研究していた水島公一によって報告された. LiCoO_2 である[6]. Li_xTiS_2 と類似した層状構造をもっており, Li/Li^+ で 4-5 V と非常に高い電位で動作する. この正極材は動作電位の余裕をもたらしたうえに, 合成段階で Li が挿入されていたため負極材探索の幅を大きく広げた.

様々な負極材の検討が行われる中、1985 年に吉野彰によって当初困難だと思われたグラファイト負極を使用したリチウムイオン電池を完成させる[7]. もともと吉野はポリアセチレンを対象に実験を行っていたが、すぐに他の炭素材料に着手し、石油コークスを熱処理して得られる結晶性の低い人工黒鉛によって溶媒分子の分解を抑制することに成功した. なお、現在は結晶質のグラファイト負極に対しても還元しづらい溶媒組成が知られている[8]. グラファイト負極は Li/Li^+ において $\sim 0.5 \text{ V}$ で Li の挿入脱離反応が起きるため、結果として LiCoO_2 の非常に高い動作電位を最大限に生かすことができた. その後、1991 年に Sony がリチウムイオン電池を初めて商品化するにいたる.

リチウムイオン電池が市場に登場した 1990 年代、IT バブルのもと開発・普及が進んだ携帯電話やノートパソコンなどの小型電子機器によって小型で高容量な蓄電池需要が増大した. それに伴い国内における鉛蓄電池以外の蓄電池の生産も増加した(図 1.2). リチウムイオン電池は登場当初、コストと安全性において優位であったニッケル水素電池に遅れをとっていたが、日本での IT バブル崩壊後、一気にシェアが逆転する. その後 2010 年代あたりで生産個数はおおよそ頭打ちになっている.

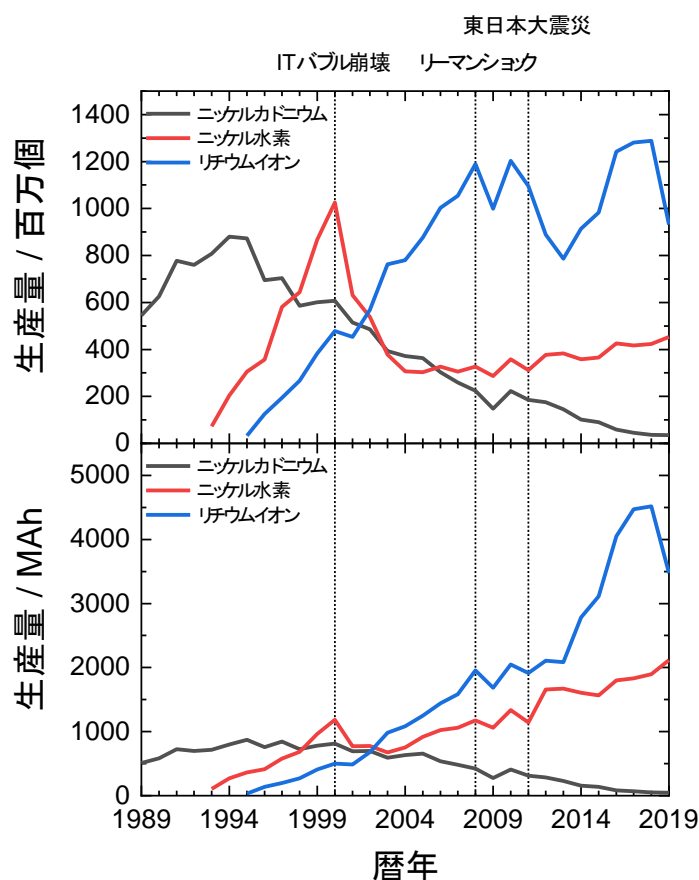


図 1.2 日本国内における二次電池の生産量(個数ベース:上, 容量ベース:下)[9–15]

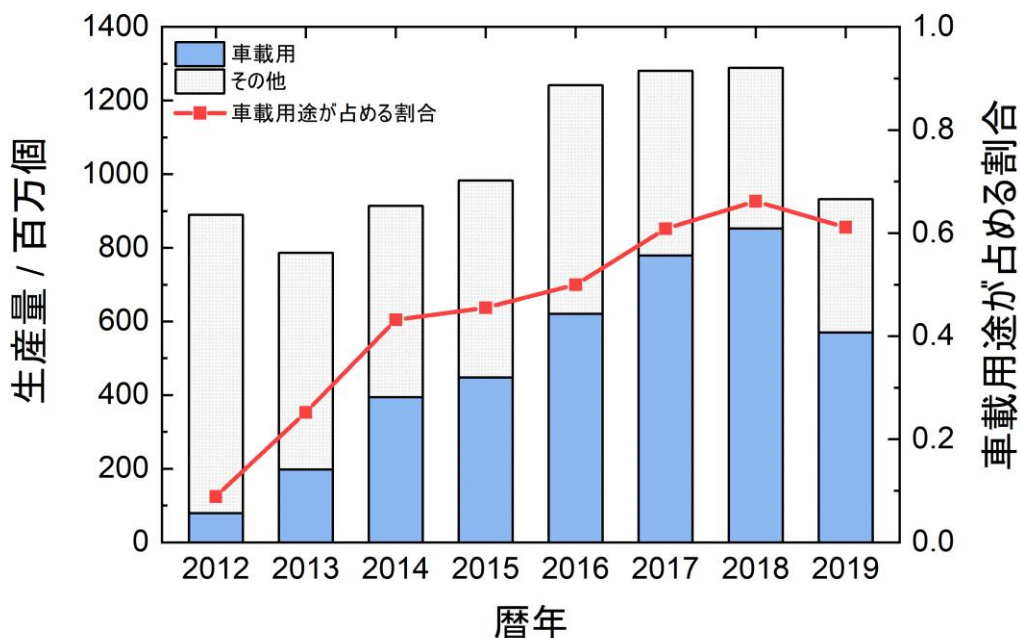


図 1.3 車載用電池がリチウムイオン電池の生産に占める量[14, 15]

一方、容量ベースで見るとリチウムイオン電池の生産される総容量は増加傾向のままである。つまり、単セル当たりの容量が大きくなっていることが言える。この傾向は IT バブル崩壊を機に生産個数が頭打ちになったニッケル水素電池においても同じである。単セル当たりの容量増加の需要は、普及時に貢献した小型電子機器によるものではなく、ハイブリット車や電気自動車などの大型原動機によって生じたものである。実際、リチウムイオン電池において、車載用途の生産数は年々増加しており、2019 年には 6 割を占めるようになっている(図 1.3)。

電力貯蔵技術は電気自動車の他に再生可能エネルギーを用いた発電システムにも必要とされている。再生可能エネルギーの多くは発電出力の制御ができない。それゆえに再生可能エネルギーは電力需要に合わせて供給することが困難である。特に普及の進んでいる太陽光発電においては、日の当たる日中しか発電できないため、図 1.4 のように他の発電方式で補う需要(見かけの需要)の時間変化が急激になるダックカーブ現象が問題になりつつある[16]。再生可能エネルギーの出力平滑化のためには電力貯蔵の仕組みが重要となる。その一つとして大型のリチウムイオン電池を用いた貯蔵施設が利用されている。

リチウムイオン電池はこれからさらに大きな出力・容量を求められるようになる(図 1.5)。従来の小型電子機器の用途においては「いかに小さい空間に大きなエネルギーを詰め込むことができるか」を重点的に考えられてきた。この考え方は大出力用途においても重要であり続けるであろう。しかし大出力用途の需要に応えていくためには「いかに大きく作れるか」を考えること

も重要になってくる。この問いは「ある程度の時間でどの程度の大きさまでなら電池反応が進行するのか」という問いに言い換えることができる。この問いに答えるためには Li^+ イオンの輸送特性を知らなければならない。純粋な材料単体における Li の輸送特性はもちろん、「どの程度の大きさの粒子ならよいのか」や「その粒子をどのように並べたらよいのか」といった広い意味での Li 輸送特性の知見が求められている。

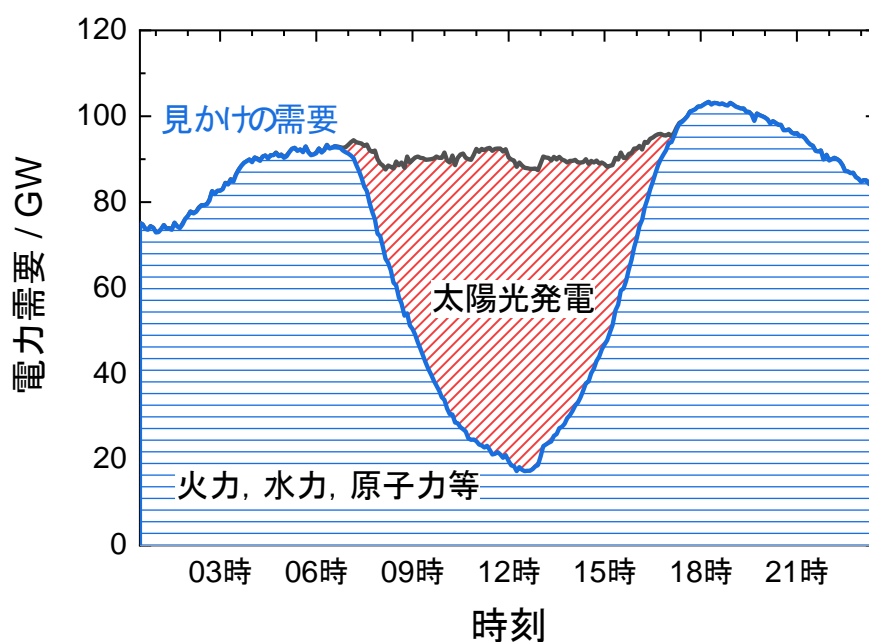


図 1.4 2020 年 11 月 4 日における九州電力管轄での電力需要と見かけの電力需要[17]



図 1.5 大型リチウムイオン電池の活用例. 左上: 電動タンカー[18],
左下: 電気自動車[19], 右: 大規模太陽光発電施設[20]

1.2 リチウムイオン電池の起電力

前節でふれたとおり, リチウムイオン電池をはじめとする化学電池は酸化還元反応から取り出せるエネルギーを電気エネルギーへ変換するデバイスである. もう少し科学的な表現を用いるならば, 反応前後の Gibbs 自由エネルギー差 ΔG から起電力 E をとりだしている. すなわち

$$E = -\frac{\Delta G}{ne} \quad (1.1)$$

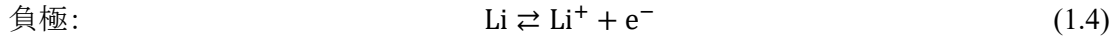
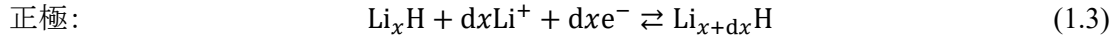
となる. ここで e は電気素量であり, n は反応に寄与した電子数である.

ためしに平衡条件を考慮して負極を Li 金属にしたリチウムイオン電池の起電力に関して求めてみる. ここで電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ を次のように定義する.

$$\tilde{\mu} = \mu + ze\phi \quad (1.2)$$

μ は化学ポテンシャル, z は符号を含めた電価数, ϕ は外場電位である. 外場を含めた熱力学状態を議論する場合, 電気化学ポテンシャルで記述した方が見通しがよい.

Li 組成 x におけるリチウムイオン電池のホスト・ゲスト系正極 Li_xH —電解質と Li 金属負極—電解質における電極反応は以下のように表せる.



一般にホスト・ゲスト系化合物 Li_xH の自由エネルギーは Li 組成に依存する. したがって満たすべき平衡条件は

$$\text{正極:} \quad \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{electrolyte}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{cathode}}(x) = \mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}(x) \quad (1.5)$$

$$\text{負極:} \quad \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{electrolyte}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Li metal}} = \mu_{\text{Li}}^{\text{Li metal}} \quad (1.6)$$

となる. 電極間の電位差は配線など同種金属間で測定される. 図 1.8 では集電体を同種金属 M, M' であるとしている. 同種金属であれば電場の無いときの化学ポテンシャル $\mu_{\text{e}^-}^{\text{M}}$, $\mu_{\text{e}^-}^{\text{M}'}$ は等しい. すなわち, 観測される電位差 E は式(1.2)より次のようになる[21].

$$E = -\frac{\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{M}} - \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{M}'}}{e} \quad (1.7)$$

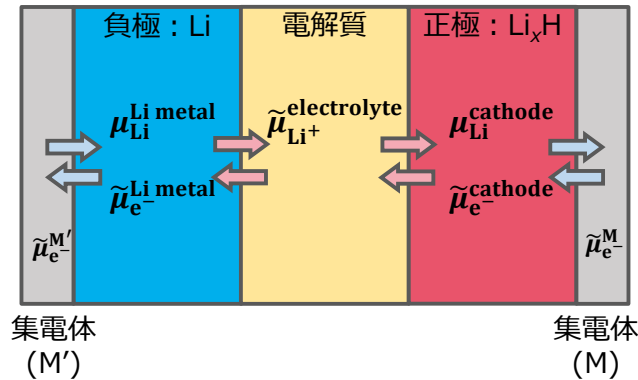


図 1.6 電池内の電気化学ポテンシャルと平衡条件

平衡状態において正極—集電体間ならびに負極—集電体間における電子の電気化学ポテンシャルは等しい. よって式(1.5)–(1.7)より観測される起電力 E は

$$E = -\frac{\tilde{\mu}_e^{\text{cathode}} - \tilde{\mu}_e^{\text{Li metal}}}{e} = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{Li metal}}}{e} \quad (1.8)$$

となる. 各電極間での平衡条件を考慮した結果, 式(1.1)を得ることができた.

Li 金属における化学ポテンシャル $\mu_{\text{Li}}^{\text{Li metal}}$ は Li_xH 正極の Li 組成には左右されない. そのため $\mu_{\text{Li}}^{\text{Li metal}}$ をエネルギー原点と考えれば Li 金属負極におけるリチウムイオン電池の起電力は以下ようになる.

$$E(x)(\text{vs. Li/Li}^+) = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}(x)}{e} \quad (1.9)$$

すなわち, Li 金属負極を用いた電池の起電力は正極の化学ポテンシャルの大きさを観測していると考えてよい. 仮にホスト・ゲスト系化合物 Li_xH における自由エネルギーの組成依存性が Li サイト内の配置エントロピーのみで決まるのであれば

$$E = E_0 - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.10)$$

となる[23]. ただし k_B はボルツマン定数である. この式は Li サイトにおける Li を還元体, 空孔を酸化体とした Nernst の式と見ることができる. 式(1.10)を室温に関してプロットしたものを図 1.7 左に示す. 参考のために Li_xTiS_2 の放電曲線を図 1.7 右に示した. 放電レートが試料に対して十分に遅ければ平衡状態の電位—組成曲線 (OCV 曲線) とほぼ一致する. 実際に Li_xTiS_2 の放電曲線は式(1.10)のふるまいと定性的には一致している. さらに精度よく再現するためには Li 同士の相互作用や正極内での Li 拡散などを加味しなければならない[22].

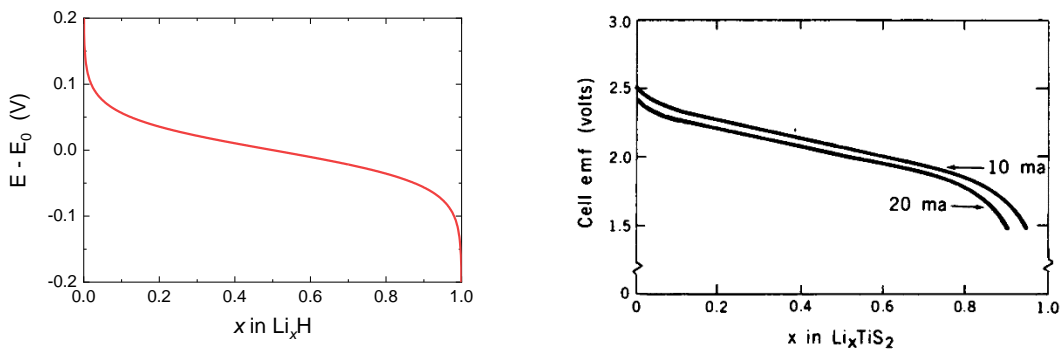


図 1.7 室温 (25°C) における Nernst の式(左)と Li_xTiS_2 の放電曲線(右) [4]

1.3 リチウムイオン電池内での様々な電荷の移動過程

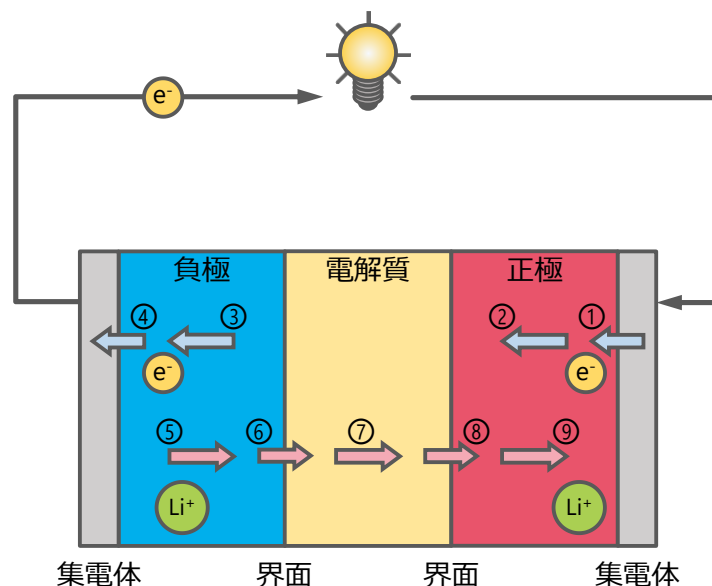


図 1.8 リチウムイオン電池内部における電子と Li^+ イオンの移動過程

リチウムイオン電池内の輸送過程を議論するためにはその内訳をどのようにモデル化することが重要である. リチウムイオン電池の模式的な内部構造を図 1.8 に示す. リチウムイオン電池が動作するためには Li^+ イオンのみが動けばいいというわけではない. 電子も動かなければ電池反応は進行することができない. もっとも単純なモデルにおいても電子と Li^+ イオンの移動過程は 9 つある.

1. 正極－集電体における接触抵抗
2. 正極内部の電子伝導
3. 負極内部の電子伝導
4. 負極－集電体における接触抵抗
5. 負極内部の Li^+ イオン拡散
6. 負極－電解質界面の電荷移動抵抗
7. 電解質内部の Li^+ イオン伝導
8. 正極－電解質界面の電荷移動抵抗
9. 正極内部の Li^+ イオン拡散

実際のリチウムイオン電池ではさらに多くの要素が存在する. 図 1.9 では正極を拡大したときの模式図を示している. 一般的な正極は様々な材料が混ざった合材電極となっている. 電池反応に寄与する正極活物質の他に電子伝導性を担保する導電助剤や粒子同士の接合や集電体に固定するために混ぜるバインダーなどが存在する. 全固体電池であれば電解質を

バインダーに混ぜ込むこともある。したがって正極内部においても、多数の異種界面や同種界面が存在し、 Li^+ イオンと電子はそこを超えて伝導しなければ電池反応を起こすことができない。

充放電におけるレート特性や仕様に対するセルのサイズ限界はこれらの移動過程がお互いにかかわりあって決まる。基本的にはその中で最も遅い過程がその電池の特性を制限している。幾重にも折り重なった移動過程の中から、電池特性のみで律速過程を判断することは非常に困難である。それは水の滴る様子から目詰まりを起こしているフィルターを的確に言い当てることに等しい(図 1.10)。出来上がった電池の特性が何によって決まっているかを理解するためには、なるべく単純なモデル電極を用いることで考慮すべき移動過程を減らし、個々の輸送過程に注目した測定を行うことが必要である。

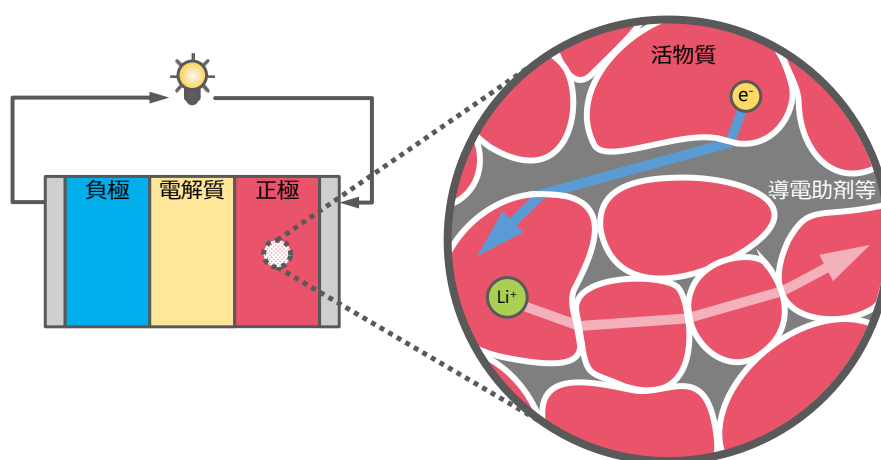


図 1.9 正極内部での様々な電荷の移動過程

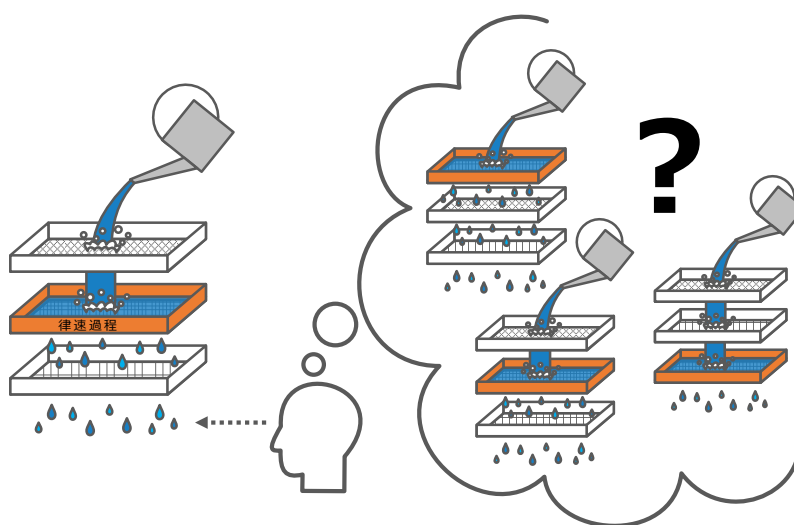


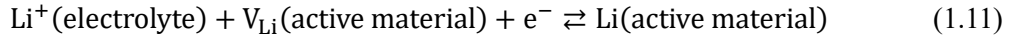
図 1.10 律速過程を電池特性のみから読み解く困難さ

1.4 リチウムイオン電池における動力学

リチウムイオン電池には多くの輸送過程が存在するが、本節ではリチウムイオン電池における Li や電子の移動過程の基本である反応速度論による「界面でのイオン交換」の取り扱いと、現象論的な「バルクでの電荷輸送」の取り扱いに関して述べる。

1.4.1 活物質—電解質界面におけるイオン交換速度

活物質—電解質での Li^+ の交換反応を考える。交換反応は次のように定義できる。



電解質の Li^+ 濃度を C_{el} 、内の Li サイト濃度を n_{Li} 、活物質内の Li サイト占有率を x としたとき、反応速度 j は以下ようになる[23]。

$$j_c = k_c n_{\text{Li}} (1 - x) C_{\text{el}} \quad (1.12)$$

$$j_a = k_a n_{\text{Li}} x \quad (1.13)$$

ただし k_c 、 k_a はそれぞれ、カソード電流（還元電流）とアノード電流（酸化電流）の反応速度定数とする。反応速度定数 k はアレニウス則にしたがうとし、電位差 $\Delta\phi = \phi_{\text{act}} - \phi_{\text{el}}$ における活性化エンタルピーを $H_c(\Delta\phi)$ 、 $H_a(\Delta\phi)$ とすれば

$$k_c(\Delta\phi) = A_c \exp\left[-\frac{H_c(\Delta\phi)}{k_B T}\right] \quad (1.14)$$

$$k_a(\Delta\phi) = A_a \exp\left[-\frac{H_a(\Delta\phi)}{k_B T}\right] \quad (1.15)$$

電極反応が平衡のときの電位差 $\Delta\phi_{\text{eq}}$ としたとき、正逆反応速度はともに平衡反応速度 j_{eq} と一致する。このときの j_{eq} は

$$j_{\text{eq}} = A_c \exp\left[-\frac{H_c(\Delta\phi_{\text{eq}})}{k_B T}\right] n_{\text{Li}} (1 - x) C_{\text{el}} = A_a \exp\left[-\frac{H_a(\Delta\phi_{\text{eq}})}{k_B T}\right] n_{\text{Li}} x \quad (1.16)$$

となる。したがって

$$\exp\left[\frac{H_c(\Delta\phi_{\text{eq}}) - H_a(\Delta\phi_{\text{eq}})}{k_B T}\right] = \frac{A_c}{A_a} \frac{1 - x}{x} C_{\text{el}} \quad (1.17)$$

となる。

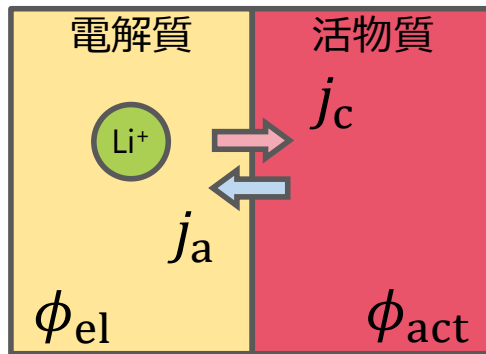


図 1.11 活物質—電解質界面におけるイオン交換反応

ここで交換反応における反応経路を考えてみる. 電位差 $\Delta\phi$ の変化は小さいものとし, 以下の仮定を設けて平衡電位差の変化と活性化エンタルピーの変化を考える.

1. エネルギー曲線の形の変化は小さい.
2. 電位差 $\Delta\phi$ の変化は片側のエネルギー曲線の平行移動として説明される.
3. 活性化障壁を決める反応座標 ξ 近傍においてエネルギー曲線は 1 次関数に近似できる.

電位差 $\Delta\phi = 0$ の活性化エンタルピーを H_0 とすると $H_c(\Delta\phi)$, $H_a(\Delta\phi)$ はそれぞれ

$$H_c(\Delta\phi) = H_0 + \alpha e\Delta\phi \quad (1.18)$$

$$H_a(\Delta\phi) = H_0 - (1 - \alpha)e\Delta\phi \quad (1.19)$$

となる. α は対称因子または透過係数と呼ばれ, 通常, $1/2$ に近い値をとる.

式(1.18), (1.19)を式(1.17)に代入すると以下の関係を得る.

$$\exp\left(\frac{e\Delta\phi_{eq}}{k_B T}\right) = \frac{A_c}{A_a} \frac{1-x}{x} C_{el} \quad (1.20)$$

また式(1.16)に式(1.18)–(1.20)を代入すれば平衡反応速度 j_{eq} は

$$j_{eq} = (k_c^0)^{1-\alpha} (k_a^0)^\alpha n_{Li} (1-x)^{1-\alpha} C_{el}^{1-\alpha} x^\alpha \quad (1.21)$$

となる. ただし, $k_c^0 = A_c \exp[-H_0/k_B T]$, $k_a^0 = A_a \exp[-H_0/k_B T]$ とする.

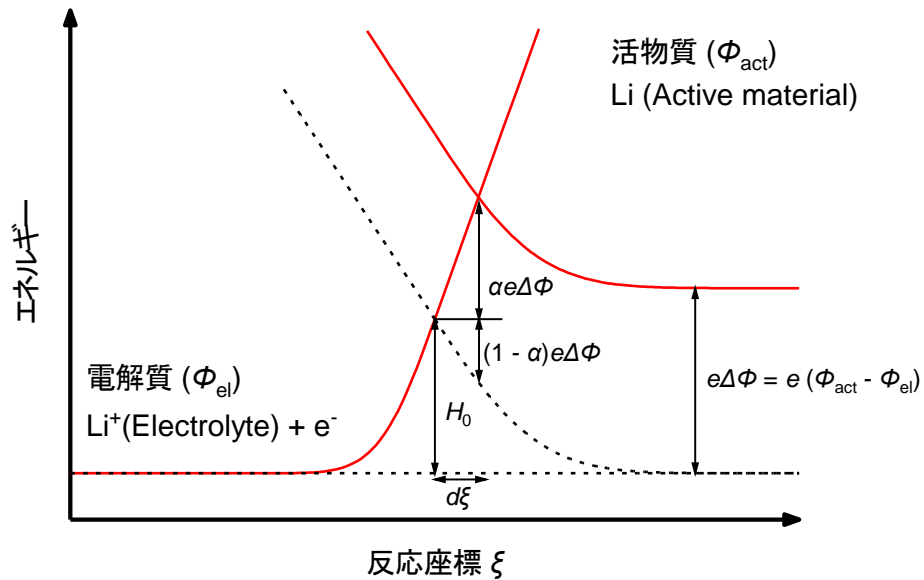


図 1.12 電荷移動過程におけるエネルギー曲線

ここでさらに過電圧 $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{eq}}$ に対する反応電流について考える. 式(1.12), (1.13)に式(1.20), (1.21)を代入すればカソード電流密度 i_c とアノード電流密度 i_a は以下のように求まる.

$$|i_c| = ej_c = ej_{\text{eq}} \exp\left[-\frac{\alpha e\eta}{k_B T}\right] \quad (1.22)$$

$$|i_a| = ej_a = ej_{\text{eq}} \exp\left[\frac{(1 - \alpha)e\eta}{k_B T}\right] \quad (1.23)$$

となる. したがって, 正味の電流密度 i は

$$i = |i_a| - |i_c| = i_{\text{ex}} \left\{ -\exp\left[-\frac{\alpha e\eta}{k_B T}\right] + \exp\left[\frac{(1 - \alpha)e\eta}{k_B T}\right] \right\} \quad (1.24)$$

となる. ただし, 交換電流密度 $i_{\text{ex}} = ej_{\text{eq}}$ としている. 式(1.24)を Butler-Volmer の式という.

過電圧 η に対する電流密度 i の変化を図 1.13 に示す. 過電圧が小さい領域では一次関数的だが, 大きくなるほど指数関数的に大きくなる. また, アノード方向とカソード方向における反応の非対称性も過電圧が大きいほど顕著になることもわかる. 過電圧が温度因子に対して十分小さいとき($e\eta/k_B T \ll 1$), 電流密度は次のように近似できる.

$$i \cong \eta \left. \frac{di}{d\eta} \right|_{\eta=0} = \frac{ei_{\text{ex}}}{k_B T} \eta \quad (1.25)$$

このときの比例係数はオームの法則のアナロジーから電荷移動抵抗 r_{ct} と呼ばれている. したがって, 電荷移動抵抗 r_{ct} は以下のように定義される.

$$r_{\text{ct}} = \frac{\eta}{i} = \frac{k_B T}{ei_{\text{ex}}} \quad (1.26)$$

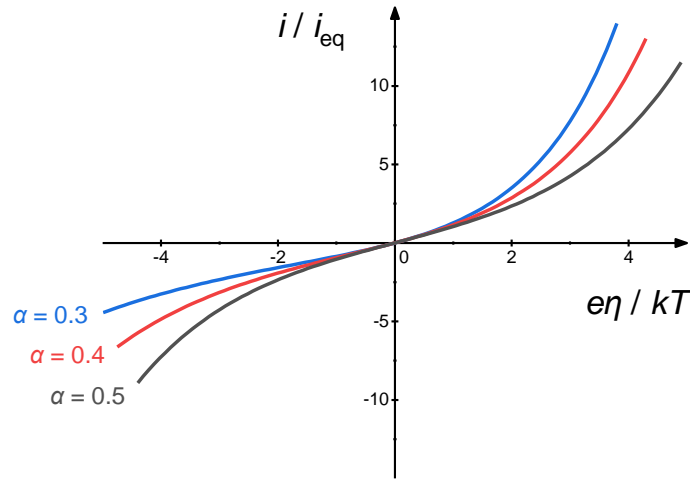


図 1.13 過電圧と電流密度

1.4.2 活物質内部におけるイオン・電子の輸送

荷電粒子は電場と濃度勾配(化学ポテンシャル勾配)を駆動力にして輸送される. 荷電粒子 i において, クロスタームを無視すれば電気化学ポテンシャル勾配 $\partial\tilde{\mu}_i/\partial x$ を用いて流束 j_i は次のように表せる[24].

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 e^2} \frac{\partial\tilde{\mu}_i}{\partial x} \quad (1.27)$$

ただし, σ_i は伝導度である. 活物質は一般に Li^+ と電子の両方が動く混合伝導体である. したがって, 活物質内の電流密度 i は任意の場所で Li^+ の流束 j_{Li^+} , 電子の流束 j_e を用いれば以下のように表せる.

$$i = ej_{\text{Li}^+} - ej_e \quad (1.28)$$

ここで活物質内部では局所平衡が成り立つとすれば, 以下の条件を満たす.

$$\mu_{\text{Li}} = \tilde{\mu}_{e^-} + \tilde{\mu}_{\text{Li}^+} \quad (1.29)$$

したがって式(1.27)–(1.29)より, Li^+ の流速と電子の流速はそれぞれ以下のようになる.

$$j_{\text{Li}^+} = -\frac{1}{e^2} \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial x} + \frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{i}{e} \quad (1.30)$$

$$j_{e^-} = -\frac{1}{e^2} \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial x} - \frac{\sigma_{e^-}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{i}{e} \quad (1.31)$$

ここで, 第一項は中性の Li による拡散流速 j_{Li} を表している.

$$j_{\text{Li}} = -\frac{1}{e^2} \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial x} = -\tilde{D}_{\text{Li}} \frac{\partial C_{\text{Li}}}{\partial x} \quad (1.32)$$

ただし, \tilde{D}_{Li} は正味の Li 化学拡散係数, C_{Li} は活物質中の Li 濃度とする. このとき \tilde{D}_{Li} は以下のように表せる.

$$\tilde{D}_{\text{Li}} = \frac{1}{e^2} \frac{\sigma_{e^-} - \sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial C_{\text{Li}}} \quad (1.33)$$

一般に電池に使用される正極材料等では $\sigma_{e^-} \gg \sigma_{\text{Li}^+}$ であるため

$$j_{\text{Li}^+} = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial x} = j_{\text{Li}} \quad (1.34)$$

$$j_{e^-} = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial\mu_{\text{Li}}}{\partial x} - \frac{i}{e} = j_{\text{Li}} - \frac{i}{e} \quad (1.35)$$

となる. 一般的な正極材料等において Li^+ は電子とともに中性 Li として拡散している.

ここで図 1.14 のようなセルの電位差を $E_0 = -\mu_{\text{Li}}^0/e$ から $E_f = -\mu_{\text{Li}}^f/e$ に変化させたときを考える. 活物質—電解質界面の位置座標を $x = L$, 活物質—集電体界面の位置座標を $x = 0$ としたとき, Li 金属を参照極にした電位の式(1.9)は次のように一般化される[25].

$$E = -\frac{\mu_{\text{Li}}(0) - \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(0) + \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(L)}{e} \quad (1.36)$$

この式は各界面で平衡条件を与えることで得られる. ΔE により過渡電流が流れるとき電気化学ポテンシャル差 $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(L) - \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(0)$ は式(1.27), (1.30)を用いて次のようになる[26, 27].

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(L) - \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}(0) &= \int_0^L \frac{-e^2}{\sigma_{\text{Li}^+}} j_{\text{Li}^+} dx \\ &= \frac{-eL}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} i(t) + \frac{\sigma_{e^-}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{\text{Li}^+}} [\mu_{\text{Li}}(0) - \mu_{\text{Li}}(L)] \quad (1.37) \end{aligned}$$

ただし $i(t)$ は活物質内において電荷保存則が満たされるとし場所によらない. 式(1.34), (1.35)と同様に $\sigma_{e^-} \gg \sigma_{\text{Li}^+}$ とすれば式(1.36)は式(1.37)より

$$E_f = -\frac{L}{\sigma_{e^-}} i(t) - \frac{\mu_{\text{Li}}(L)}{e} \quad (1.38)$$

となる. したがって過渡電流 $i(t)$ は

$$i(t) = -\frac{\sigma_{e^-}}{eL} [\mu_{\text{Li}}(L) - \mu_{\text{Li}}^f] \quad (1.39)$$

と表せる. また式(1.34), (1.35)より次の関係を得られる.

$$\frac{i(t)}{e} = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial x} - j_{e^-}(x, t) \quad (1.40)$$

電解質界面では電子は流れないため, 式(1.39), (1.40)より次の境界条件を得る.

$$\frac{i(t)}{e} = -\frac{\sigma_{e^-}}{e^2 L} [\mu_{\text{Li}}(L) - \mu_{\text{Li}}^f] = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (1.41)$$

以上より電子伝導が速い系では Li の化学ポテンシャル μ_{Li} に関する拡散方程式のみで活物質内の物質輸送を議論できることがわかる.

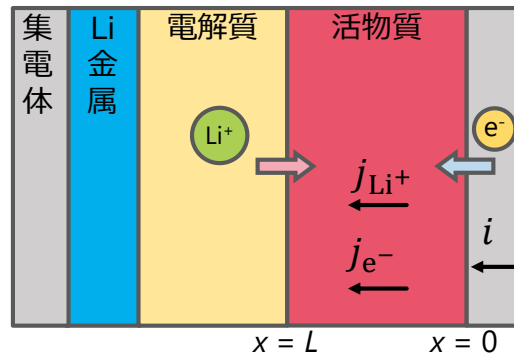


図 1.14 活物質中におけるイオンと電子の輸送

第2章 リチウムイオン電池と Li 拡散

2.1 拡散係数と電池の大きさ

1.4.2 項では活物質内における物質輸送は専ら Li の拡散現象のみで説明ができることを示した. つまり充電時間に対してどの程度の活物質の大きさが適切か拡散係数から見積もれることがわかる. 拡散係数 D に対して活物質の大きさ L , 拡散時間(充電時間) t_{diff} としたとき, 次元解析から以下の関係が成り立つ.

$$D \cong \frac{L^2}{t_{\text{diff}}} \quad (2.1)$$

式(2.1)より拡散時間の等高線図が作れる(図 2.1). 製品開発において充電時間の目安とされている時間は 1 時間である. 電池の容量に対して 1 時間で充電できる電流を 1 C ということがある. 拡散係数と活物質サイズの関係において拡散時間が 1 時間になる等高線を太線で, その他代表的な時刻の等高線を破線で示した. 製品化を見据えるためには, この太線の等高線より下の範囲で模索する必要がある. 例えば $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の場合では活物質の大きさは $6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($6 \mu\text{m}$) 未満でなければならない.

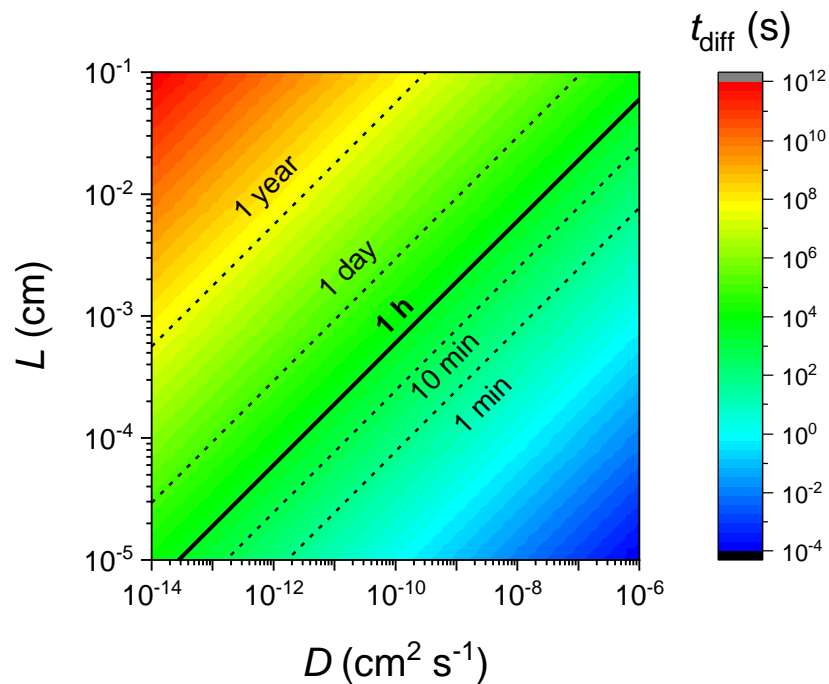


図 2.1 拡散係数と活物質の大きさから見積もられる拡散時間の等高線図

薄膜電池において活物質の大きさが充放電のレート特性にどのように影響与えるかは、Dudney[28]や松田[29]によって検討されている。薄膜電池は通常バルク型電池と比べて、正極・電解質・負極の大きさや形がわかりやすいため、定量的評価を行いやすい。松田らはLi金属| Li_3PO_4 | LiCoO_2 で構成された薄膜電池の LiCoO_2 正極の膜厚を変えてレート特性の違いを評価した。図2.2に示すように膜厚が厚くなることで放電電流の大きさに対する使用可能な容量の減少が顕著になる。これは拡散係数に対して放電電流が大きいとき、電解質界面近傍において放電が先に進行してしまい、正極内部のLiを利用できていないためにおこる。松田は電荷の移動過程が正極内の拡散によって律速されていることを仮定し、定電流下における放電容量の膜厚依存性(図2.3)から LiCoO_2 正極のおおよそのLi拡散係数を $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もっている。

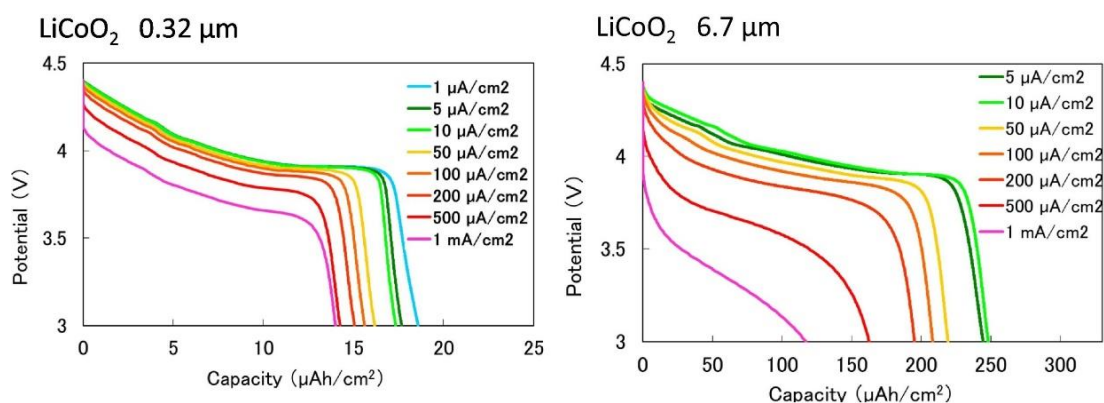


図 2.2 正極の膜厚が $0.32 \mu\text{m}$ (左)と $6.7 \mu\text{m}$ (右)の薄膜電池における放電曲線[29]

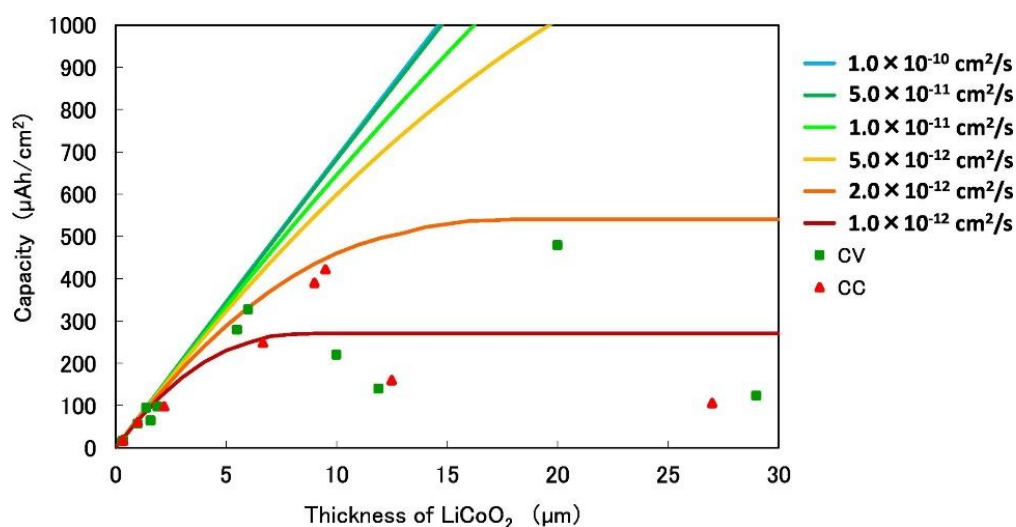


図 2.3 電流密度 $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ における放電容量の膜厚依存性[29]

2.2 拡散係数の定義

拡散係数という物理量は現象論に強く根差している。したがって、拡散種によっていくつか拡散係数を定義し使い分ける必要がある。

- **自己拡散係数 D_{self}**

ある原子が自身の格子中を化学ポテンシャル勾配がない環境で移動していく現象を自己拡散という。ランダムウォークによる原子の移動は空孔などの欠陥を利用して生じる。自己拡散係数は平均二乗変位 $\langle R^2(t) \rangle$ から見積もることが可能であり、等方的な媒体中では Einstein-Smoluchowski の関係式より以下のように表せる[30, 31].

$$D_{\text{self}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t} = \frac{d^2}{6\bar{\tau}} \quad (2.2)$$

ただし d はジャンプ距離、 $\bar{\tau}$ は原子の平均滞在時間である。この拡散係数は $\bar{\tau}$ を観測することで核磁気共鳴(NMR)や準弾性中性子散乱(QENS)、ミュオンスピン緩和法($\mu^+\text{SR}$)などで測定が可能である。また、PFG-NMRを用いることで直接的に観測することも可能である。

- **伝導度拡散係数 D_σ**

直流伝導度 σ は C をキャリア濃度、 z をキャリアの価数としたとき Nernst-Einstein の関係式より以下のように表せる[23, 30].

$$D_\sigma = \frac{k_B T}{C z^2 e^2} \sigma \quad (2.3)$$

この関係式を用いて伝導度から定義される拡散係数を伝導度拡散係数 D_σ という。キャリア同士の相互作用が無視できる場合は D_{self} と一致する。

- **化学拡散係数 \tilde{D}**

組成傾斜などによって化学ポテンシャル勾配が生じる。これを駆動力に移動する現象を化学拡散という。化学拡散流束 \tilde{j} は絶対易動度 B を用いて次のように表せる[23, 31].

$$\tilde{j} = -CB \frac{\partial \mu}{\partial x} = -CB \frac{\partial \mu}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.4)$$

絶対易動度 B と伝導度 σ には $\sigma = C z^2 e^2 B$ の関係がある。したがって式(2.3)より

$$\tilde{D} = \frac{C}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial C} D_\sigma = \Theta D_\sigma \quad (2.5)$$

となる。このときの Θ を熱力学因子という。基本的にリチウムイオン電池においては化学拡散によって反応が進行する。

- **トレーサー拡散係数 D^***

化学的に均一な媒体中に同位体元素を置換し拡散させた系から得られる拡散係数をトレーサー拡散係数 D^* という。厳密には同位体効果が存在するがその効果は一般に $D_2/D_1 = \sqrt{m_1/m_2}$ 程度であるため多くの場合は無視できる[30]。そのような場合、トレーサー拡散係数 D^* は自己拡散係数 D_{self} と等しくなる。

2.3 拡散方程式

本節では Li 拡散の解析に使用する拡散方程式の解とその境界条件に関して述べる. 特に境界条件に関する記述は界面での Li 交換速度と内部の Li 拡散のどちらが律速過程であるかを判別するうえで非常に重要なものとなっている.

2.3.1 拡散方程式の解

濃度 $C(x, t)$, 拡散係数 D における拡散方程式は以下のように与えられる.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

ただし, D は濃度によらないとする. 電池の拡散解析において有用な平板解を紹介する. まずは表面濃度 $C(L, t)$ が $t \neq 0$ のとき一定, $x = 0$ が壁になっている場合, すなわち

$$C(x, 0) = C_0 \quad (2.7)$$

$$C(L, t) = C_f = \text{const.} (t \neq 0) \quad (2.8)$$

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (2.9)$$

のとき, 解は以下のように与えられる[32].

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_f - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \right] \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2} \right] \quad (2.10)$$

この解は理想的な活物質—電解質界面において電位ステップを与えた場合や, 同位体置換を行った場合などに適用できる. しかし, 実際の系では理想的な界面交換が行われず, 内部の拡散と競合することが多々ある. そのとき比例定数 a を用いて次のように境界条件をおく.

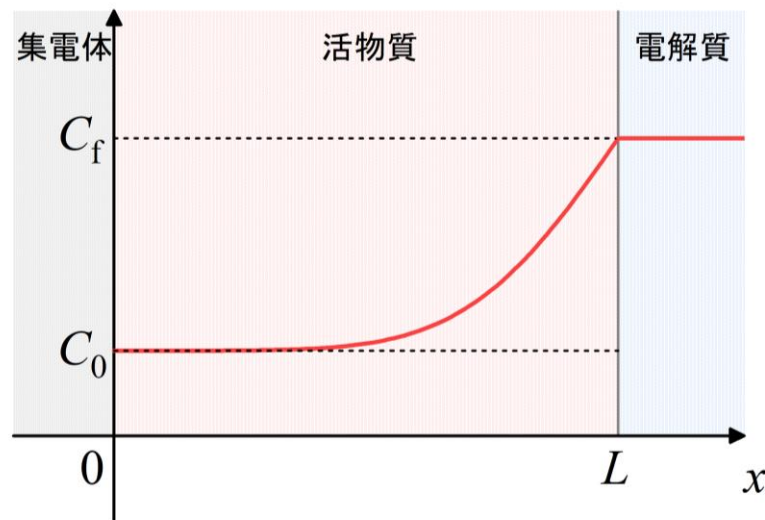


図 2.4 表面濃度が一定のときの拡散プロファイル

$$C(x, 0) = C_0 \quad (2.11)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L} = -a[C_f - C(L, t)] \quad (2.12)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.13)$$

具体的に比例定数 a がどのような物理量と関係するかは2.3.2項でふれる。以上の境界条件から次の解を得ることができる[32, 33].

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_f - C_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\Lambda \cos\left(\frac{b_n x}{L}\right) \exp\left(-\frac{b_n^2 Dt}{L^2}\right)}{(\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2) \cos b_n} \quad (2.14)$$

ただし、 Λ と b_n は以下の関係を満たす。

$$\Lambda = \frac{aL}{D} \quad (2.15)$$

$$b \tan b = \Lambda \quad (2.16)$$

図 2.5 に規格化時刻 $Dt/L^2 = 0.1$ における式(2.14)の振る舞いを示す。破線は表面濃度が一定の時の解である式(2.10)をプロットしたものである。 Λ が大きくなるほど交換速度が速くなり、拡散が律速になっていく。解析を行う際、 Λ が交換律速か拡散律速を見分ける重要なパラメータであることがわかる。

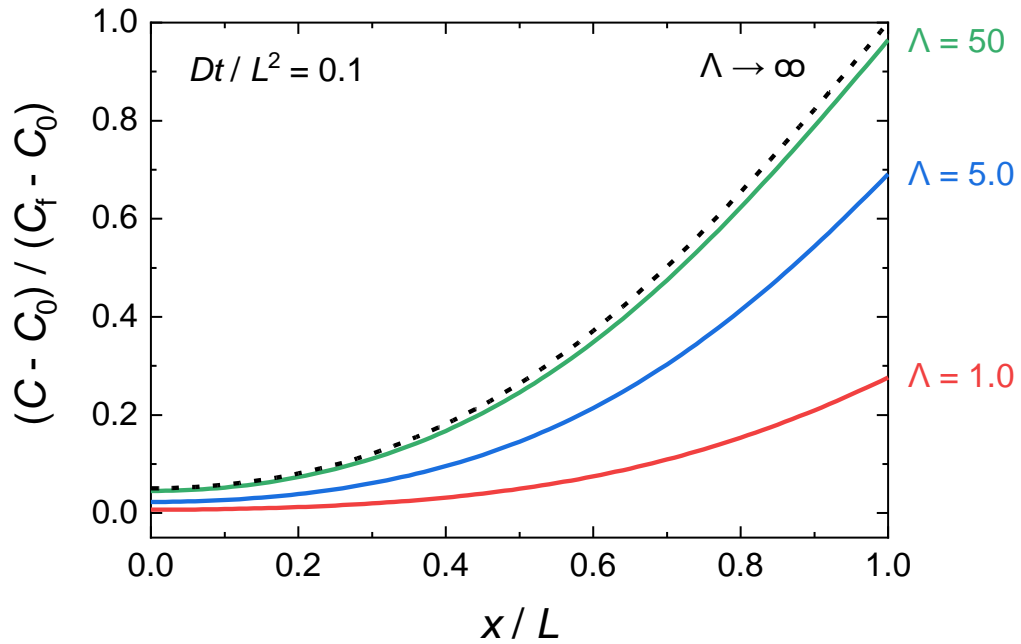


図 2.5 規格化時刻 $Dt/L^2 = 0.1$ における界面交換速度を考慮した拡散プロファイル

2.3.2 リチウムイオン電池における境界条件

2.3.1 項で紹介した一定濃度のソースに接触したときの拡散方程式の解は定電圧における過渡電流の挙動解析や、同位体置換において有用である。以下、同位体置換時のトレーサー拡散における境界条件と、電気化学測定時の化学拡散における境界条件について考える。

● 同位体置換における境界条件

一般に同位体トレーサー実験では化学組成の変化はない。したがって、注目すべきは平衡反応速度 j_{eq} となる。電解質中の ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ 同位体濃度をそれぞれ $C_{el}^{6\text{Li}}$, $C_{el}^{7\text{Li}}$ とし、正極中の同位体濃度を $C_{ca}^{6\text{Li}}$, $C_{ca}^{7\text{Li}}$ とすれば、アノード方向(電解質→正極)における ${}^6\text{Li}$ の流束 $j_a^{6\text{Li}}$ とカソード方向(正極→電解質)における ${}^6\text{Li}$ の流束 $j_c^{6\text{Li}}$ はそれぞれ

$$|j_a^{6\text{Li}}| = j_{eq} \frac{C_{el}^{6\text{Li}}}{C_{el}^{6\text{Li}} + C_{el}^{7\text{Li}}} = j_{eq} N_{el}^{6\text{Li}} \quad (2.17)$$

$$|j_c^{6\text{Li}}| = j_{eq} \frac{C_{ca}^{6\text{Li}}(L)}{C_{ca}^{6\text{Li}}(L) + C_{ca}^{7\text{Li}}(L)} = j_{eq} N_{ca}^{6\text{Li}}(L) \quad (2.18)$$

となる。ただし $N_{el}^{6\text{Li}}$ は電解質中における ${}^6\text{Li}$ 同位体相対濃度、 $N_{ca}^{6\text{Li}}$ は正極中の ${}^6\text{Li}$ 同位体相対濃度とする。したがって、正味の ${}^6\text{Li}$ 同位体の流束 $j_{6\text{Li}}$ は以下のようになる。

$$j_{6\text{Li}} = -|j_a^{6\text{Li}}| + |j_c^{6\text{Li}}| = -j_{eq} [N_{el}^{6\text{Li}} - N_{ca}^{6\text{Li}}(L)] \quad (2.19)$$

式(2.19)より、次の境界条件が成り立つ。

$$j_{eq} [N_{el}^{6\text{Li}} - N_{ca}^{6\text{Li}}(L)] = -D^* \left. \frac{\partial C_{ca}^{6\text{Li}}}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (2.20)$$

ただし D^* はトレーサー拡散係数である。同位体トレーサー実験において基本的に観測できる物理量は相対濃度である。したがって右辺の濃度も正極中の Li 濃度 $C_{ca}^{6\text{Li}} + C_{ca}^{7\text{Li}} = C_{ca}^{\text{Li}}$ で規格化する必要がある。同位体相対濃度の拡散方程式において式(2.12)は次のようになる。

$$-\frac{j_{eq}}{C_{ca}^{\text{Li}}} [N_{el}^{6\text{Li}} - N_{ca}^{6\text{Li}}(L)] = -D^* \left. \frac{\partial N_{ca}^{6\text{Li}}}{\partial x} \right|_{x=L} \quad (2.21)$$

このときの式(2.12)における比例定数 a は以下のように表せる[34]。

$$a = \frac{j_{eq}}{C_{ca}^{\text{Li}}} \quad (2.22)$$

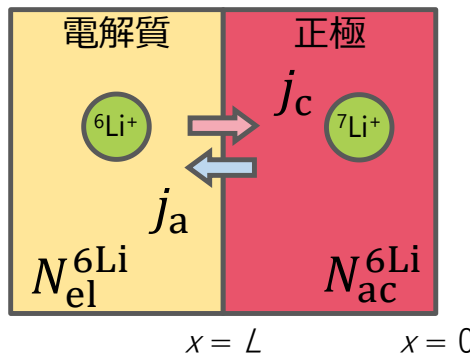


図 2.6 同位体置換における境界条件

● 電気化学測定における境界条件

1.4.2 項と同様にセルの電位差を $E_0 = -\mu_{\text{Li}}^0/e$ から $E_f = -\mu_{\text{Li}}^f/e$ に変化させたときを考える。界面との交換速度を考慮すると過渡電流 $i(t)$ が流れる際、過電圧が生じる。したがって式(1.38)は電荷移動抵抗 r_{ct} を用いて次のように表せる。

$$E_f = -\left(\frac{L}{\sigma_{e^-}} + r_{\text{ct}}\right)i(t) - \frac{\mu_{\text{Li}}(L)}{e} \quad (2.23)$$

化学ポテンシャルにおける境界条件の式(1.41)は

$$\frac{i(t)}{e} = -\frac{1}{e^2} \frac{1}{\frac{L}{\sigma_{e^-}} + r_{\text{ct}}} [\mu_{\text{Li}}(L) - \mu_{\text{Li}}^f] = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (2.24)$$

となる[33]。ここで $L/\sigma_{e^-} \ll r_{\text{ct}}$ であれば式(1.26)より

$$-\frac{i_{\text{ex}}}{ek_{\text{B}}T} [\mu_{\text{Li}}(L) - \mu_{\text{Li}}^f] = -\frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{e^2} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (2.25)$$

と表せる。正極中の Li 組成濃度 $C_{\text{ca}}^{\text{Li}}$ に関する化学拡散の表式にすると

$$-\frac{i_{\text{ex}}}{ek_{\text{B}}T} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial C_{\text{ca}}^{\text{Li}}} [C_{\text{ca}}^{\text{Li}}(L) - C_{\text{Li}}^f] = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{ca}}^{\text{Li}}}{\partial x} \Big|_{x=L} \quad (2.26)$$

と記述できる。ただし、 $\mu_{\text{Li}}^0 - \mu_{\text{Li}}^f$ は組成依存性を一次関数で近似できる程度に微小であるとする。したがって式(2.12)における比例定数 a は以下のように表せる。

$$a = \frac{i_{\text{ex}}}{ek_{\text{B}}T} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial C_{\text{ca}}^{\text{Li}}} \quad (2.27)$$

交換電流密度 i_{ex} は平衡反応速度 j_{eq} を用いて $i_{\text{ex}} = ej_{\text{eq}}$ と表せた。よって、比例定数 a は熱力学因子 Θ を用いれば次のようになる。

$$a = \frac{j_{\text{eq}}}{C_{\text{ca}}^{\text{Li}}} \frac{C_{\text{ca}}^{\text{Li}}}{k_{\text{B}}T} \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial C_{\text{ca}}^{\text{Li}}} = \Theta \frac{j_{\text{eq}}}{C_{\text{ca}}^{\text{Li}}} \quad (2.28)$$

これは式(2.22)で示したトレーサー拡散のときの比例定数 a を熱力学因子で補正したものであり、化学拡散係数 \tilde{D} と伝導度拡散係数 D_{σ} (キャリア同士の相互作用を無視したときトレーサー拡散係数 D^* と等価) の関係式(2.5)と同様の関係となっている。

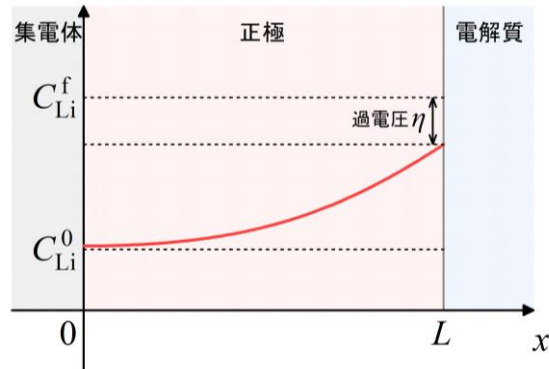


図 2.7 化学拡散における過電圧と表面濃度

2.4 正極における拡散係数測定法とその現状

2.4.1 電気化学的手法

電気化学的手法はその簡便さから最もリチウムイオン電池の正極材に対して行われている手法である。直流伝導度測定に関しては Li^+ イオン伝導と電子伝導との切り分けが困難なため報告はない。その代わり PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) [35] や GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) [36] といった手法が盛んに行われている。PITT は電位ステップをあたえて過渡電流を観察する手法であり、GITT は一定時間電流を流した後の電位の緩和を観察する手法となっている。その解析式は拡散方程式をもとにしており、例えば PITT であれば式(1.41)より式(2.14)を電解質界面で微分することで過渡電流 $I(t)$ を求めることができる[33]。

$$\begin{aligned} I(t) &= -FS\tilde{D} \left. \frac{\partial C_{\text{ca}}^{\text{Li}}}{\partial x} \right|_{x=L} \\ &= 2\Delta Q \frac{\tilde{D}}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2} \exp\left(-\frac{b_n^2 \tilde{D}t}{L^2}\right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Λ が十分に大きければ Li^+ イオンの移動過程は正極内の拡散が律速となる。そのとき式(2.29)は次のように表せる。

$$I(t) = 2\Delta Q \frac{\tilde{D}}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D}t}{L^2}\right] \quad (2.30)$$

式(2.23)は短時間近似と長時間近似でそれぞれ特有の振る舞いを示す。短時間近似の場合 ($\tilde{D}t/L^2 \ll 1$) は Cottrell の式として知られており

$$I(t) \cong \frac{\Delta Q}{L} \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \quad (2.31)$$

と表せる。一方で長時間近似の場合 ($\tilde{D}t/L^2 \gg 1$) は次のように表せる。

$$I(t) \cong 2\Delta Q \frac{\tilde{D}}{L^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{L^2}\right) \quad (2.32)$$

式(2.31), (2.32)ともに適切な横軸を用いれば直線となる。リチウムイオン電池の正極材における多くの研究では簡便である近似式を用いた解析を行っている。しかし近似式を用いた解析には注意が必要である。界面における反応速度が律速の場合 ($\Lambda \ll 1$)、任意の時間で

$$I(t) = \Delta Q \frac{a}{L} \exp\left(-\frac{at}{L}\right) \quad (2.33)$$

の関係が成立する。したがって式(2.33)と同様に指数関数型の減衰を示す。式(2.32)と式(2.33)の大きな違いは適用できる時間領域である。近似式を用いる場合は測定された時間領域と得られ \tilde{D} が、適用できる時間領域 ($\tilde{D}t/L^2 \gg 1$) と矛盾しないか精査する必要がある。

代表的な正極材である LiCoO_2 と LiMn_2O_4 での報告例を表 2.1, 表 2.2 に示す. 大雑把な傾向としてバルク電池では値が少し大きく, 薄膜系では少し小さめの \tilde{D} が測定されている.

表 2.1 電気化学的手法による LiCoO_2 の化学拡散係数

Sample	Technique	\tilde{D} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Li composition	Reference
Powder	PITT	5×10^{-9}	$0.2 < x < 0.8$	[6]
Powder	GITT, PITT	$2 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-8}$	$0.10 < x < 1$	[37]
Powder	EIS	5×10^{-8}	$x = 0.65$	[38]
Powder	GITT	$4 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$	$0.5 < x < 0.75$	[39]
Powder	PITT	$1 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-9}$	$0.35 < x < 0.85$	[40]
Powder	PITT	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$	3.8–4.4 V	[41, 42]
Powder	PITT	$10^{-13} - 10^{-12}$	$0.5 < x < 0.95$	[43]
Single particle	PITT, EIS	$10^{-10} - 10^{-7}$	3.8–4.2 V	[44]
ESD film	GITT	$10^{-13} - 10^{-12}$	N/A	[45]
PLD film	GITT	1×10^{-10}	4.0–4.04 V	[46]
Oxidation film	EIS, PITT	$10^{-12} - 10^{-8}$	$0.7 < x < 1.0$	[47]
PLD film	PITT	$1 \times 10^{-12} - 4 \times 10^{-11}$	$0.5 < x < 0.95$	[48]
RF sp. film	PITT	$10^{-11} - 10^{-10}$	$0.45 < x < 0.7$	[49]
PLD film	EIS	$1 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-10}$	$x = 0.7$	[50]
RF sp., PLD film	GITT, EIS	$10^{-14} - 10^{-4}$	$0.5 < x < 1.0$	[51]
PLD film	EIS, PITT	$2 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-11}$	$0.47 < x < 0.71$	[52, 53]
PLD film	PITT, EIS	$6 \times 10^{-13} - 8 \times 10^{-12}$	3.85–4.20 V	[54]
PLD epitaxial film	PITT	$1 \times 10^{-14} - 2 \times 10^{-12}$	3.84–4.18 V	[55]
PLD film	PITT	$5 \times 10^{-12} - 2 \times 10^{-10}$	3.5–4.4 V	[29]

表 2.2 電気化学的手法による LiMn_2O_4 の化学拡散係数

Sample	Technique	\tilde{D} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Li composition	Reference
Powder	GITT	$7 \times 10^{-9} - 3 \times 10^{-8}$	$0.08 < x < 0.96$	[56]
Powder	PITT	$6 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-10}$	4.05–4.2 V	[57]
ESD film	PITT	$6 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-10}$	4.05–4.2 V	[57]
PLD film	GITT	2.5×10^{-11}	4.0–4.04 V	[46]
ESD film	PITT	$7 \times 10^{-13} - 5 \times 10^{-11}$	3.9–4.3 V	[58]
PLD film	GITT	$8 \times 10^{-12} - 9 \times 10^{-11}$	$0.5 < x < 1.0$	[59]
ESD film	PITT	$2 \times 10^{-12} - 6 \times 10^{-11}$	3.9–4.3 V	[60]
PLD film	PITT	$2 \times 10^{-12} - 8 \times 10^{-11}$	3.85–4.45 V	[61]

2.4.2 NMR による手法

核磁気共鳴(NMR)は元素選択性に優れている. したがって, 電気化学的手法で起こりうるキャリアの不確かさが無い. 拡散測定においてはパルス磁場勾配 NMR (PFG-NMR) [62]が直接的な手法として知られている. しかし正極材においては電子スピンの大きい遷移金属などの影響によって緩和時間が短くなることから, 拡散時間を長くできない. したがって正極材において PFG-NMR の適用は困難である.

NMR は緩和時間やスペクトルの半値幅の温度依存性からジャンプ時間を決めることも可能である. T_2 緩和または半値幅は核スピンにおける歳差運動のコヒーレンスを反映している. 低温ではイオンの滞在時間が長くなり, 局所磁場の揺らぎによって歳差運動の位相がずれてくる. それが短い緩和時間となりスペクトルは幅広になる. 高温になりイオンの滞在時間が短くなると局所磁場の揺らぎがイオンの移動によって平均化される. その結果コヒーレンスは維持されスペクトルは先鋭化する. これを「運動による先鋭化 (Motional narrowing)」と呼ぶ. 半値幅 ΔW とジャンプ滞在時間 $\bar{\tau}$ には次の関係がある.

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{\Delta W}{\tan \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{\Delta W}{\Delta W_{RL}} \right)^2 \right]} \quad (2.34)$$

ただし ΔW_{RL} はイオンが全く動かないときの半値幅である. 中村はこの手法で Li_xCoO_2 における Li の滞在時間 $\bar{\tau}$ を見積もっている[63]. 半値幅の温度依存性は急峻なため先鋭化後の半値幅と ΔW_{RL} の中央値が滞在時間 $\bar{\tau}$ を算出するに適している温度点であることが経験的に知られている[64]. $x = 1.0$ では 400 K において $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 相当の滞在時間が観測されているが, $x = 0.6$ まで Li を脱離すると 180 K の低温で $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 相当の滞在時間が観測されている. この結果は Li 脱離によって Li 自己拡散係数が速くなることを示唆している.

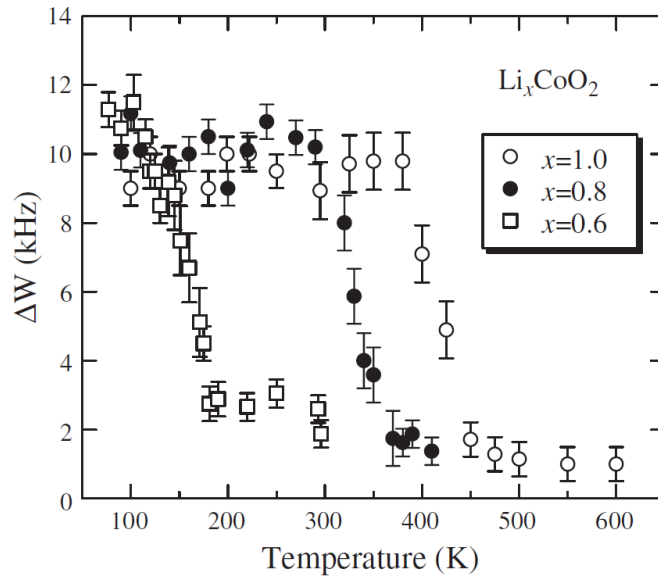


図 2.8 Li_xCoO_2 における半値幅 ΔW の温度依存性[63]

NMR は周辺環境の異なる同種イオンを分離できる場合がある。化学シフトの違いを固体中のサイトの違いに帰属できる場合、スペクトル間における核スピンの交換時間をイオン同士の交換に対応すると解釈できれば、そのサイト間でのジャンプ頻度を見積もることが可能である。Verhoeven[65]は LiMn_2O_4 において MAS-NMR を行い、それぞれを Li が存在するサイトの違いによるピークだと帰属した(図 2.9)。2D MAS-NMR ではスピン同士の交換時間依存性から平均滞在時間 $\bar{\tau}$ を決定した。Li サイト(8a)から格子間サイト(16c)へのジャンプと逆向きのジャンプではその頻度が異なっており、これは 8a サイトと 16c サイトで Li に対するポテンシャルの深さが異なるためとしている(図 2.10)。得られた滞在時間 $\bar{\tau}$ から算出される Li 自己拡散係数の値は 345 K で $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となっている。

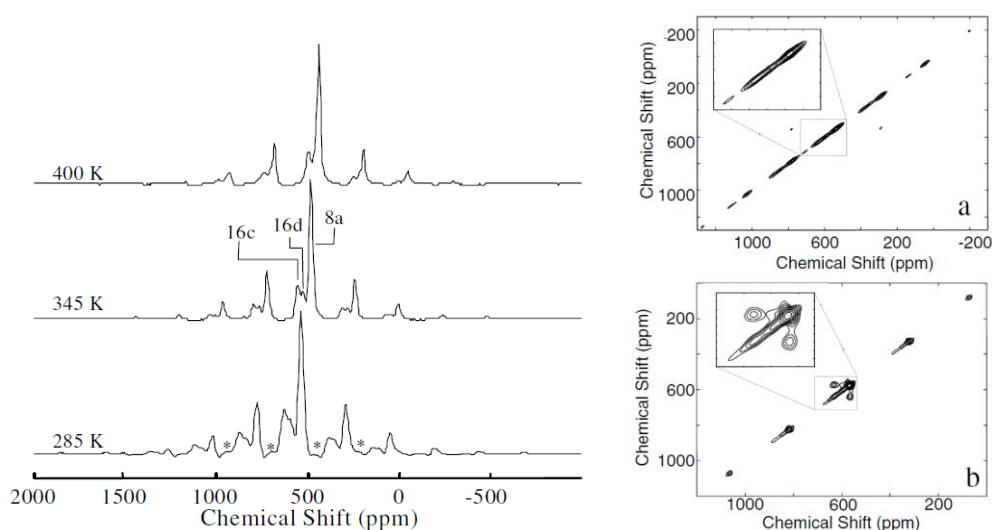


図 2.9 LiMn_2O_4 における ^7Li -MAS-NMR スペクトル(左)と 2D MAS-NMR スペクトル(左)。右図 a は 285 K で、右図 b は 380 K で測定した結果[65]。

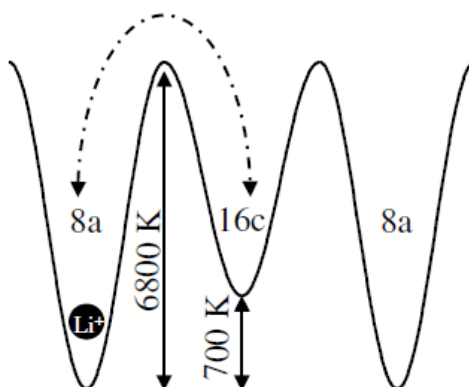


図 2.10 LiMn_2O_4 における格子間サイトを用いたホッピング機構[65]

2.4.3 μ^+ SR による手法

ミュオンスピン緩和法(μ^+ SR)とは μ^+ を試料に打ち込み、トラップされた μ^+ のスピンの緩和を測定するものである。 μ^+ スピンは崩壊時に放出される陽電子の異方性から測定される。共鳴周波数が異なるものの緩和時間と拡散に関する考え方はNMRとほぼ同じである。ただし μ^+ 自身が質量数の小さい水素原子核のように振る舞うため、通常は μ^+ (疑似的な H^+)の拡散現象の情報が得られる。リチウムイオン電池の正極材などのようにトラップされた μ^+ よりも十分に速く動く核スピンの存在する場合は目的のイオンに関する拡散現象をとらえることが期待できる。

$LiCoO_2$ において、杉山[66, 67]は Li_xCoO_2 中の μ^+ は O^{2-} と安定的な結合状態にあるとし[66, 68, 69], 150–300 K の温度範囲において、 μ^+ スピン緩和に寄与するのは Li^+ の拡散によるものとした。観測されたジャンプ頻度 $\nu = 1/\bar{\tau}$ から 300 K の Li 自己拡散係数は $x = 0.75$ で $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であると報告している[67]。杉山の研究グループは $Li_xMn_2O_4$ においても μ^+ SR による Li 拡散係数測定を試みており、250 K において $x = 0.92$ での Li 自己拡散係数は $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もっている[70]。

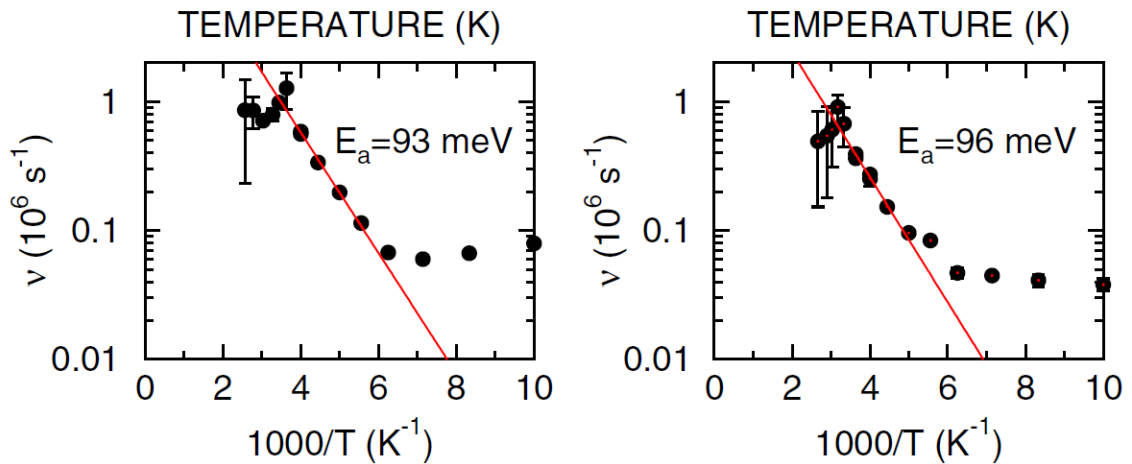


図 2.11 Li_xCoO_2 におけるジャンプ頻度 $\nu = 1/\bar{\tau}$ の温度依存性[66]

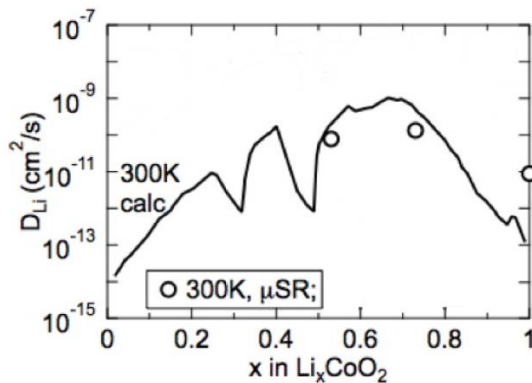


図 2.12 Li_xCoO_2 における 300 K でのジャンプ頻度 ν から計算される Li 自己拡散係数[67]。実線は Van der Ven によるモンテカルロシミュレーションの結果[71]。

2.4.4 中性子線による手法

内殻電子の数が少ない Li のような軽元素は X 線などでは測定しづらいが、中性子線だとそれなりの散乱断面積を持つ。したがって軽元素に着目した構造解析などでは中性子線はしばしば用いられる。

Li に関しては ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の間には吸収断面積の違いが 10^4 倍程度と非常に大きいという特徴がある[72]。この特性に着目し、高井は中性子線ラジオグラフィー (NR) を用いた同位体トレーサー実験を LiMn_2O_4 で行った[73]。 ${}^7\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (${}^6\text{Li} / {}^7\text{Li} = 0.1 / 99.9$) に ${}^6\text{LiNO}_3$ 水溶液 (${}^6\text{Li} / {}^7\text{Li} = 95 / 5.0$) を薄く塗布し 300–800°C 範囲でアニールを行い拡散プロファイルの測定を行った(図 2.13)。600°C 近傍で活性化エネルギーが変化しており、その値は高温側で 1.1 eV, 低温側では 0.77 eV であった。600°C より低温での結果を参考に室温へ外挿すると $1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ という Li トレーサー拡散係数の値を得ている。

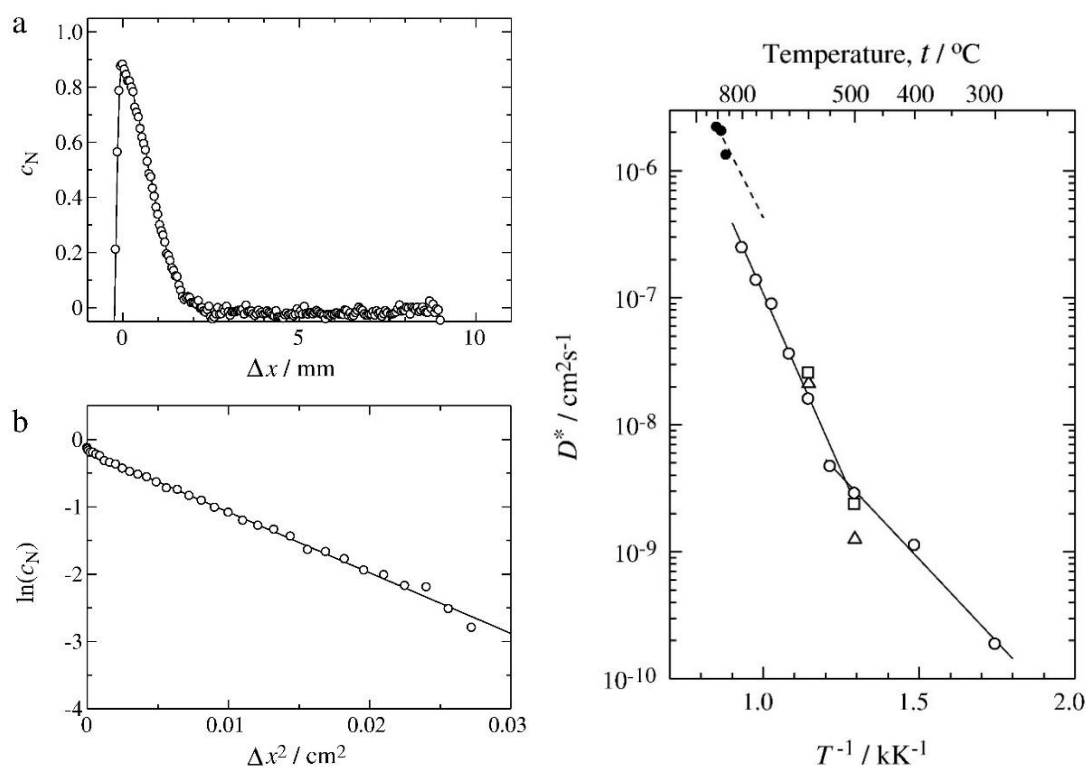


図 2.13 天然存在比 (${}^6\text{Li} / {}^7\text{Li} = 7.5 / 92.5$) で規格化した温度 800°C, 拡散時間 3 h における ${}^6\text{Li}$ 同位体濃度の拡散プロファイル(左)と LiMn_2O_4 における Li トレーサー拡散係数の温度依存性(右)[73]

中性子線には X 線等には見られないユニークな特徴として非干渉性散乱断面積が大きい原子核が存在するという点があげられる。 ^1H に関しては特に非干渉性が強く、準弾性散乱 (QENS) を用いたダイナミクスの測定が行われている。QENS における拡散係数測定では得られたスペクトルを Bragg ピークと原子核の拡散による準弾性散乱ピークに分けられる。すなわち、散乱関数 $S(Q, \omega)$ は以下ようになる。

$$S(Q_0, \omega) = A(Q_0)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{Q_0}}{\Gamma_{Q_0}^2 + \hbar^2(\omega - \omega_0)^2} \quad (2.35)$$

$\delta(\omega)$ は Bragg ピークに対応するデルタ関数だが、実際は装置分解能程度の幅を持つ。準弾性成分は Lorentz 関数で表される。半値幅 Γ_{Q_0} は散乱ベクトルの大きさ Q_0 が小さい領域においては次のように表せる。

$$\Gamma_{Q_0} = Q_0^2 D_{\text{self}} \quad (2.36)$$

Li に関しても非干渉性散乱断面積を有しており、蒲沢によって LiMn_2O_4 の Li 拡散係数測定が試みられている[74]。400 K において LiMn_2O_4 の Li 自己拡散係数は $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もっている。

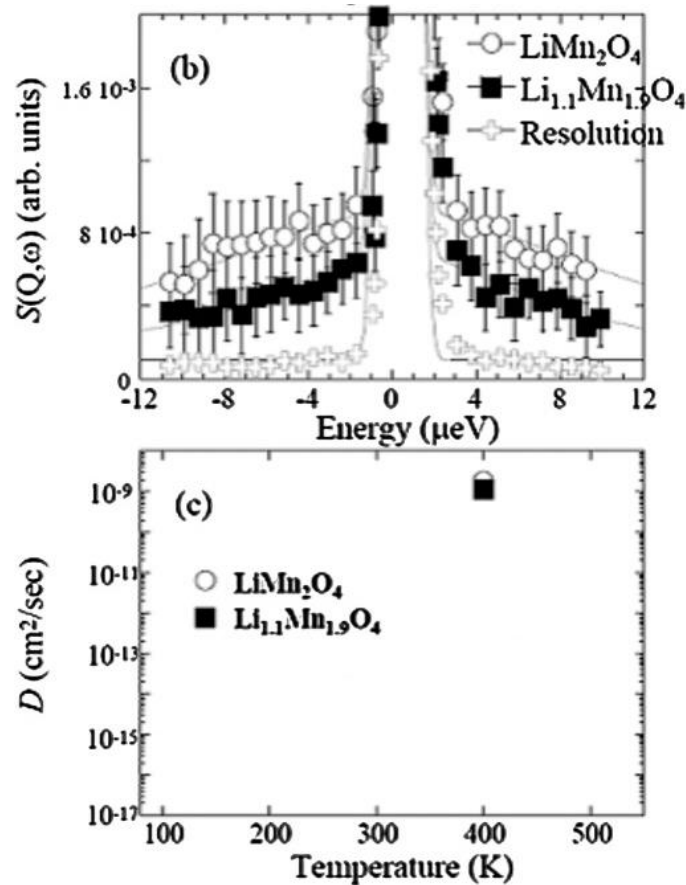


図 2.14 中性子線散乱におけるエネルギー Spektral (b) と準弾性成分の半値幅 Γ_{Q_0} より見積もられた Li 自己拡散係数 (c) [74]

2.4.5 SIMS による手法

同位体トレーサー実験を行ううえで放射光施設や放射線同位体に頼らない測定法の一つに二次イオン質量分析法 (SIMS) があげられる。SIMS は試料表面を一次イオンビームによって二次イオンを生成しそれを回収後、質量分析を行う表面分析法である。質量分析法は電場・磁場を用いて分離する方法と飛行時間によるものがある。

リチウムイオン電池の正極に対して SIMS による同位体トレーサー実験行った例として桑田の LiMn_2O_4 薄膜の実験があげられる[75]。PLD で作製した $^6\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 薄膜 ($^7\text{Li} : ^6\text{Li} = 5 : 95$) を天然存在比の $^{\text{nat}}\text{Li}$ 電解液 ($^7\text{Li} : ^6\text{Li} = 92.5 : 7.5$) に浸漬してイオン交換を行い、拡散対を用意した。温度範囲は $250\text{--}550^\circ\text{C}$ で拡散実験を行い、トレーサー拡散係数の温度依存性を測定した。得られた Li トレーサー拡散係数は NR で測定された高井の結果[73]と一致した。

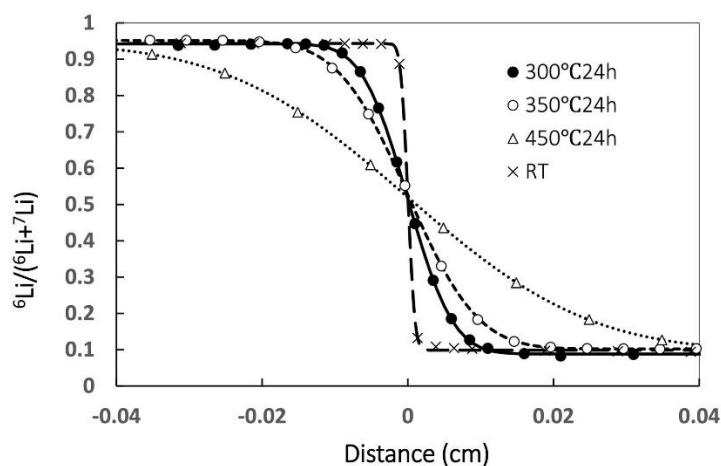


図 2.15 LiMn_2O_4 薄膜における各温度での同位体拡散プロファイル[75]

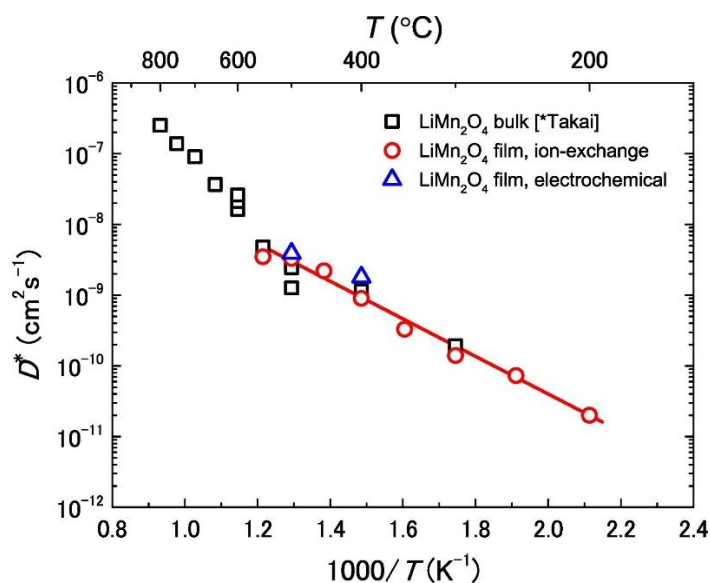


図 2.16 LiMn_2O_4 薄膜における Li トレーサー拡散係数の温度依存性[75]

2.5 本研究の目的

第 1 章ではリチウムイオン電池の開発方針が大型化・高出力化へ変わりつつあることを示し、そこには Li^+ イオンや電子の移動過程の理解が重要であることを説明した。第 2 章ではその中でも活物質の Li 拡散係数は電池の大きさを決定づけるパラメータであることを説明し、リチウムイオン電池の正極材料において拡散係数測定がどのように行われてきたかを代表的な正極材である LiCoO_2 と LiMn_2O_4 を中心に説明した。2.4 節における拡散係数の測定結果を LiMn_2O_4 に関しては図 2.17, LiCoO_2 に関しては図 2.18 にまとめた。

今までの拡散係数測定には大きく 2 つの問題点がある。1 つ目はリチウムイオン電池という系そのものが複雑であるという点である。ここを解決するためにはまずなるべく単純なモデル電極で測定を行う必要がある。また測定手法そのものも次の条件を満たすことが望ましい。(1)電子イオン混合導体への適用, (2)界面交換速度およびバルク拡散係数の決定, (3)粒界拡散への適用本研究ではこの点を満たす測定法として SIMS による同位体トレーサー実験に着目した。SIMS は以上の 3 点に関して実際に運用されてきた実績がある[34, 76–79]。2 つ目はリチウムイオン電池が実際に動作する環境での拡散係数の情報が不足している点である。具体的には Li 組成依存性に着目した測定が少ない点, 室温における測定が少ない点が挙げられる。リチウムイオン電池は基本的には室温で動作するように設計されている。また, 充放電の際には Li^+ イオンを挿入脱離することで電池反応が進行させている。つまり充放電過程の際に正極の Li 組成は大きく変化しているのである。それにも関わらず Li 組成依存性に関しては, LiMn_2O_4 では電気化学的手法以外の測定法では化学量論組成でしか議論がなされておらず, LiCoO_2 においてもせいぜい 2 点程度の測定しかなされていない。また, 室温での測定が電気化学的にしか評価されていないのは従来の手法での測定可能な拡散係数の大きさが, 室温における正極の Li 拡散係数の大きさに対応していないためだといえる。

以上の観点から本研究では Li 組成依存性をはじめとするリチウムイオン電池の動作環境における正極材の Li 拡散係数の測定法を確立し, リチウムイオン電池正極材料における拡散現象の理解を深めることを目的とする。

第 3 章, 第 4 章では単相の正極を得ることを目的とし薄膜系における正極材の Li 拡散係数測定を行った。ここでは新たにステップ同位体交換法を開発することで室温での拡散係数測定を実現し, 代表的な正極材料である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜と Li_xCoO_2 薄膜それぞれに対して Li 組成依存性とその拡散現象の仕組みに関して議論を行った。

第 5 章においては LiCoO_2 単結晶を用いてその電気化学特性と LiCoO_2 の結晶構造に基づく Li 拡散係数に関して議論した。

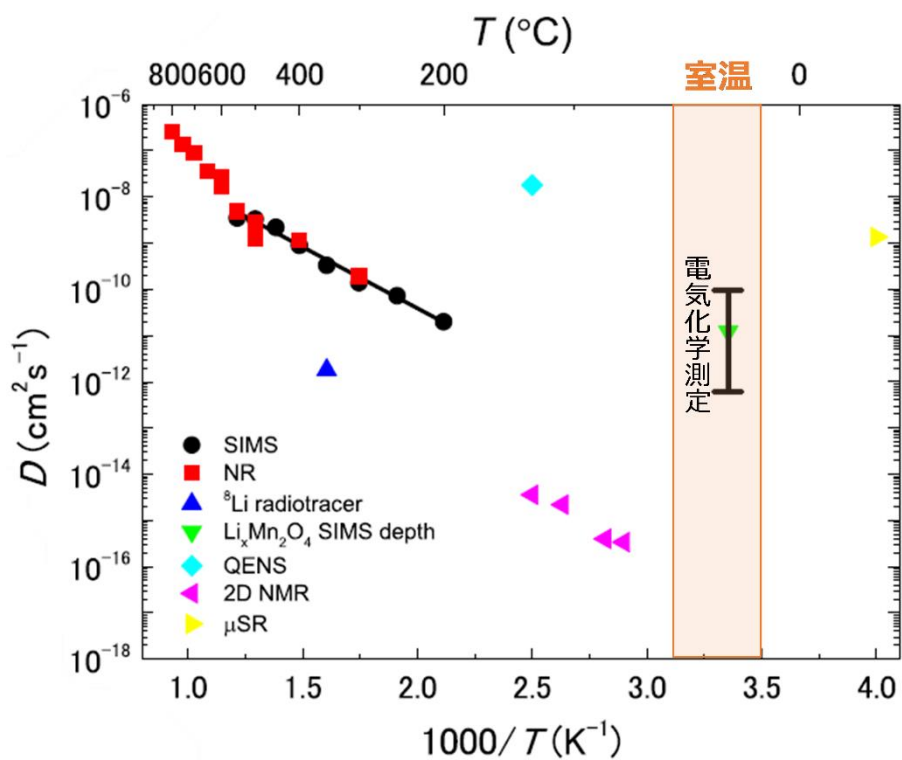


図 2.17 LiMn_2O_4 における拡散係数測定の先行研究のまとめ[75]

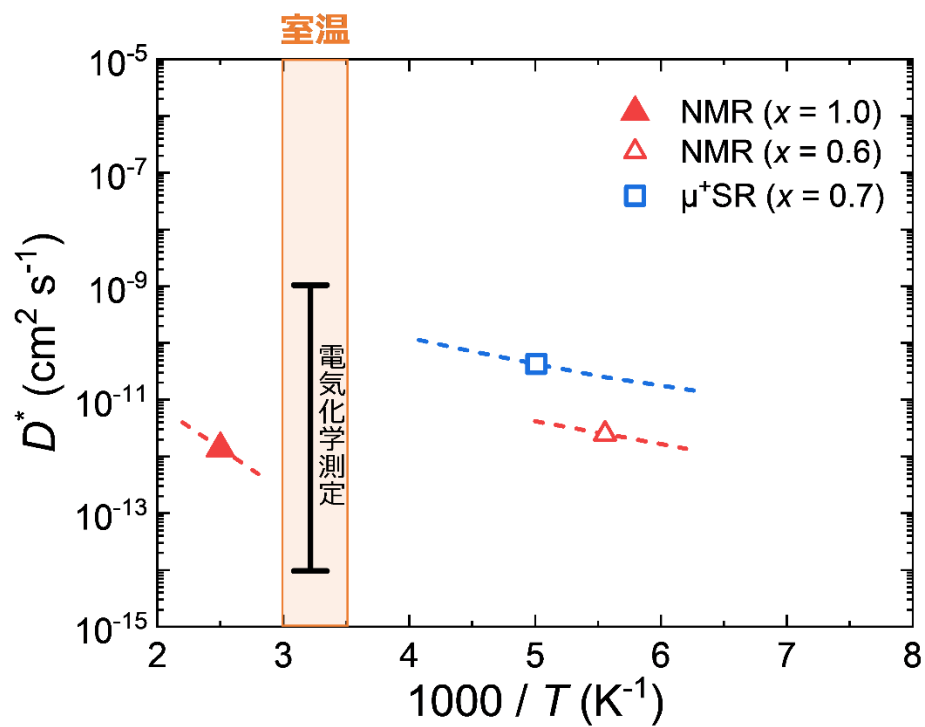


図 2.18 LiCoO_2 における拡散係数測定の先行研究のまとめ

第3章 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 多結晶配向薄膜の拡散現象

3.1 緒言

LiMn_2O_4 (LMO) は主要なリチウムイオン電池の正極材料の一つである。構造は立方晶系のスピネル型構造をしており空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する。この材料も 1983 年に Goodenough の研究グループによって発見されており[80], スピネル型正極の基となる材料である。この材料系は 5V 級正極である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$ や LiCoMnO_4 などが存在し、リチウムイオン電池の高出力化への貢献を期待されている材料系の一つである。

LMO の Li サイトの並びはいわゆるダイヤモンド構造 (8a サイト) をしており、その中間に 16c 格子間サイトが空位で存在している (図 3.1)。LMO 内で Li^+ イオンは 8a サイトから 16c 格子間サイトを経由し、隣接した 8a-Li 空孔サイトへ移動すると考えられている[81, 82]。

Li の挿入脱離にともない LMO は構造相転移を起こすことが知られている[83–85]。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ において、格子長の変化から α 相 ($0.74 < x < 1.0$), β 相 ($0.44 < x < 0.62$), λ 相 ($x < 0.04$) の 3 つに分類されている[84, 85]。それぞれの相の間には二相共存領域が存在する。室温では 2 段階のプラトーが観測され (図 3.2), 1 段目 (~ 4.0 V) は α 相の Li 固溶領域と α 相— β 相の二相共存領域に対応し、2 段目 (~ 4.15 V) は β 相— λ 相の二相共存領域に対応している。 λ 相は同じ立方晶である $\lambda\text{-MnO}_2$ の Li 固溶体となっている。

LMO における Li 拡散係数測定は 2.5 節でふれたように様々な方法で行われている。おもな報告を図 3.3 に示す。特に化学量論組成に関しては様々な検討が行われてきたが、実際に電池が動作する環境は Li 脱離している領域である。Li 拡散係数における詳細な Li 組成依存性の報告はない。特に室温近傍では化学拡散係数と他の測定法の室温への外挿値は一見矛盾しているようにも思える。 Li^+ イオンが 8a サイトから 16c 格子間サイトを経由して空の 8a サイトへホッピングするのであれば Li 自己拡散係数は Li 空孔濃度の変化に強く依存するはずである。本研究では特に化学量論組成から Li が脱離される近傍での振る舞いに直目し、従来の電気化学測定 (実際に電池が動作する環境での Li 化学拡散) と化学量論組成における他の自己拡散がどのように対応するか議論を行う。

この目的のためには、Li 脱離した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜において室温でのトレーサー拡散を測定する必要があるが、室温では Li 拡散が速すぎて検出可能な濃度プロファイルを形成することができない。そこで本研究では、室温の薄膜試料でもトレーサー拡散測定を可能にする「ステップ同位体交換法」を開発した。この測定法はこれまでの空間プロファイル測定の代わりに、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜中の ^6Li 同位体濃度の時間依存性を測定する手法である。この手法を用いて異なる Li 組成の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜から Li トレーサー拡散係数 D^* の Li 組成依存性を求め、PITT で測定した化学拡散係数 \tilde{D} と比較し議論を行った。

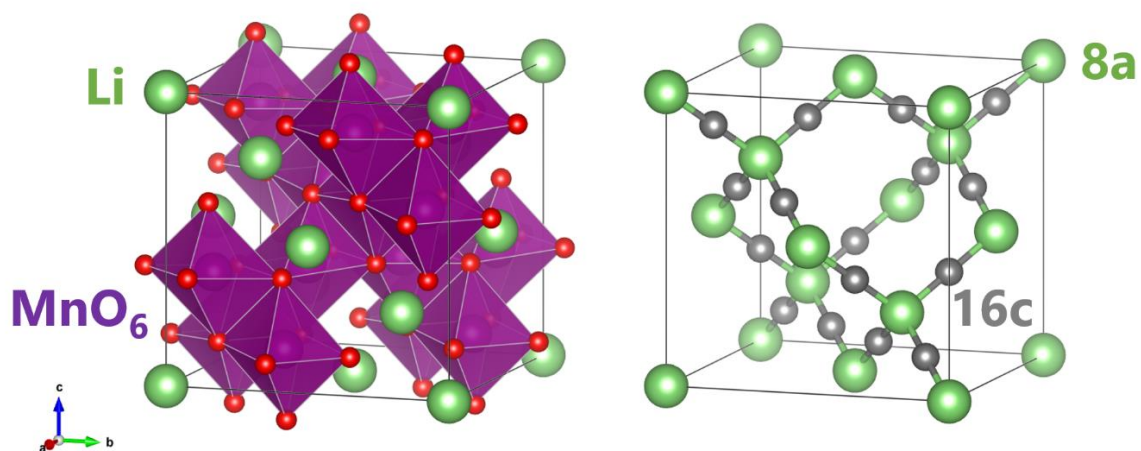


図 3.1 LiMn_2O_4 の結晶構造(左)と 8a Li サイトと 16c 格子間サイト(右)

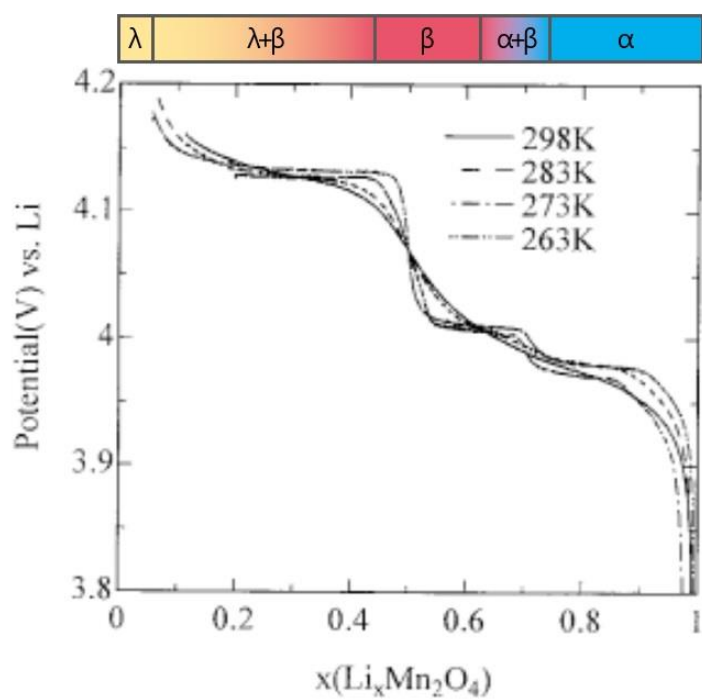


図 3.2 LMO における OCV 曲線[83]と室温における各組成での相変化[85]

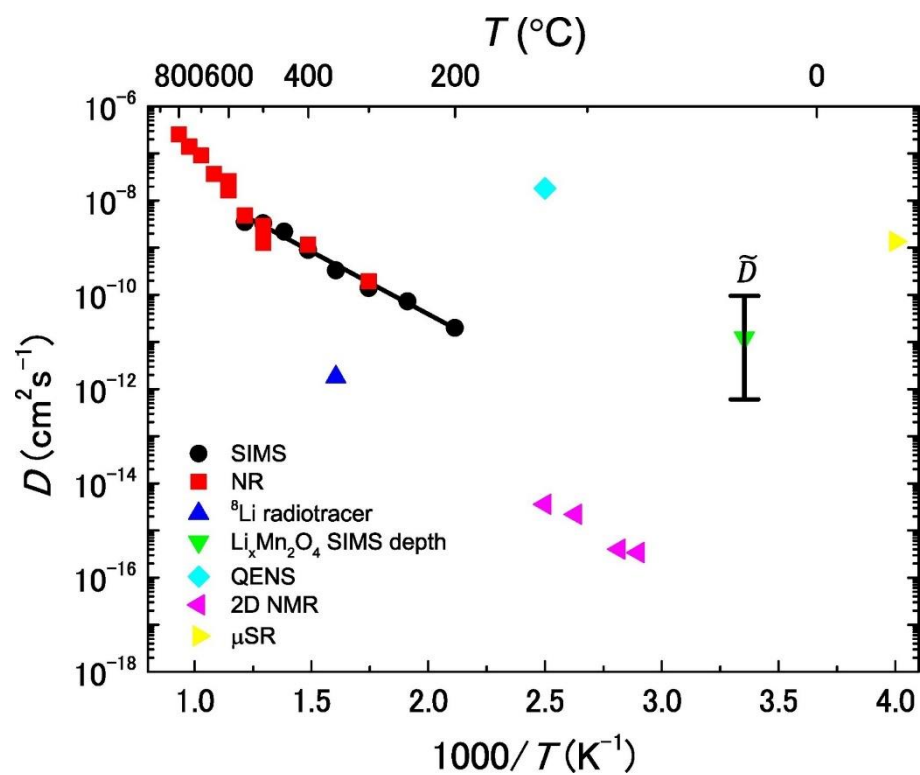


図 3.3 LMO における様々な拡散係数測定結果[75]

3.2 実験方法

3.2.1 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の作製

● PLD による LiMn_2O_4 薄膜の製膜

パルスレーザー堆積法(PLD)により LMO 薄膜を作製した. ターゲットには LiMnO_2 と MnO が質量比 1:1 の混合された LiMn_2O_x ペレット(豊島製作所)を用いた. 基板は Pt / Cr コートした SiO_2 ガラス基板(仙台石英硝子製作所)を使用した. ターゲットと基板を真空チャンバー内に設置後 10^{-4} Pa の圧力まで真空排気した. その後, 酸素分圧 20 Pa, 基板温度 500°C で製膜を行った. レーザーは波長 193 nm の ArF エキシマレーザー COMPexPro 205 (Coherent 社)を使用し, ターゲット上の照射エネルギー密度を 1 J cm^{-2} , 繰り返し周波数を 15 Hz に設定した. 製膜した薄膜は, X 線回折(XRD), Cyclic Voltammetry 測定(CV 測定)及び誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES)を用いて基礎的な特性評価を行った. XRD パターンは, $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置(リガク, RINT-2100V)によって測定し, スキャン速度 $2.0^\circ \text{ min}^{-1}$, 測定範囲 $10\text{--}90^\circ$ で 2 θ スキャンを行った. ICP-AES は Optima 3300XL (Perkin Elmer 社)を用いた.

● 電気化学的手法による Li 脱離

作用極として LMO 薄膜を用い, 対電極および参照極として Li 金属を用いた三極式ビーカーセルを作製し $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜中の Li 組成を電気化学的に制御した. 電解液は 1 mol L^{-1} の LiClO_4 / PC(富山薬品工業)を使用した. ポテンショ／ガルバノスタット(Bio-Logic 社:SP-150 または VMP3)を用いて定電流充電を行うことで Li を脱離した. 電位が目標値に到達後, 電流がバックグラウンドレベル($< 200 \text{ nA}$)まで減少するまで電位を維持した. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, LiClO_4 , Li 金属の同位体比は, 天然存在比($^{\text{nat}}\text{Li}$: ^7Li 92.4%, ^6Li 7.6%)であった.

● $^6\text{LiClO}_4$ / PC 電解液の作製

同位体イオン交換を行うための ^6Li 電解液の合成を行った. $^6\text{LiClO}_4$ 粉末は文献[86]を参考に $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Cambridge Isotope Laboratories 社: ^6Li 95%, ^7Li 5%)と HClO_4 (和光純薬)を遊離反応させ合成した. $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ に HClO_4 の水溶液をビーカー中で白色固体が溶解するまで滴下添加し, pH = 7 に達した時点で反応が完了したと判断した. 得られた $^6\text{LiClO}_4$ 粉末を 200°C で真空乾燥し, PC(キシダ化学)に 1 mol L^{-1} になるよう溶解した. 得られた $^6\text{LiClO}_4$ 電解液の含水率は Karl Fischer 電量滴定を AQ-300(平沼産業)を用いて測定した. その結果, 含水率は 100 ppm 以下であった. また, 電気化学的な安定性を評価するため作製した $^6\text{LiClO}_4$ 電解液を用いて LMO 薄膜の充放電試験を行い, 可逆的な Li 挿入抽出を確認した.

3.2.2 ステップ同位体交換法

図 3.4 に示すように 1 mol L^{-1} の ${}^6\text{LiClO}_4$ / PC 電解液中に $\text{natLi}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜を浸漬して同位体交換を行った. 薄膜の一部を溶液中に浸漬し, 時間ステップ Δt だけ維持したのち試料を電解液中にさらに 0.5 mm 浸漬させた. この手順を繰り返すことで試料面上に複数の異なるイオン交換時間の領域を 0.5 mm 間隔の縞状に形成させた. 同位体交換後, 電解液を洗い流し, 試料を乾燥させた. それぞれの置換時間における同位体比 ${}^6\text{Li} / ({}^6\text{Li} + {}^7\text{Li})$ を SIMS ライン分析により決定した. SIMS 測定に使用した装置は二重収束型 SIMS (IMS 7f: CAMECA 社) である. 一次イオン種は Cs^+ , 一次イオンの照射流束は 1 nA , 加速電圧は 15 keV , 集束イオンビームのスポットサイズは $1 \mu\text{m}$ であった. 同位体比はイオン化効率が同じであることから ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の強度比から決定した.

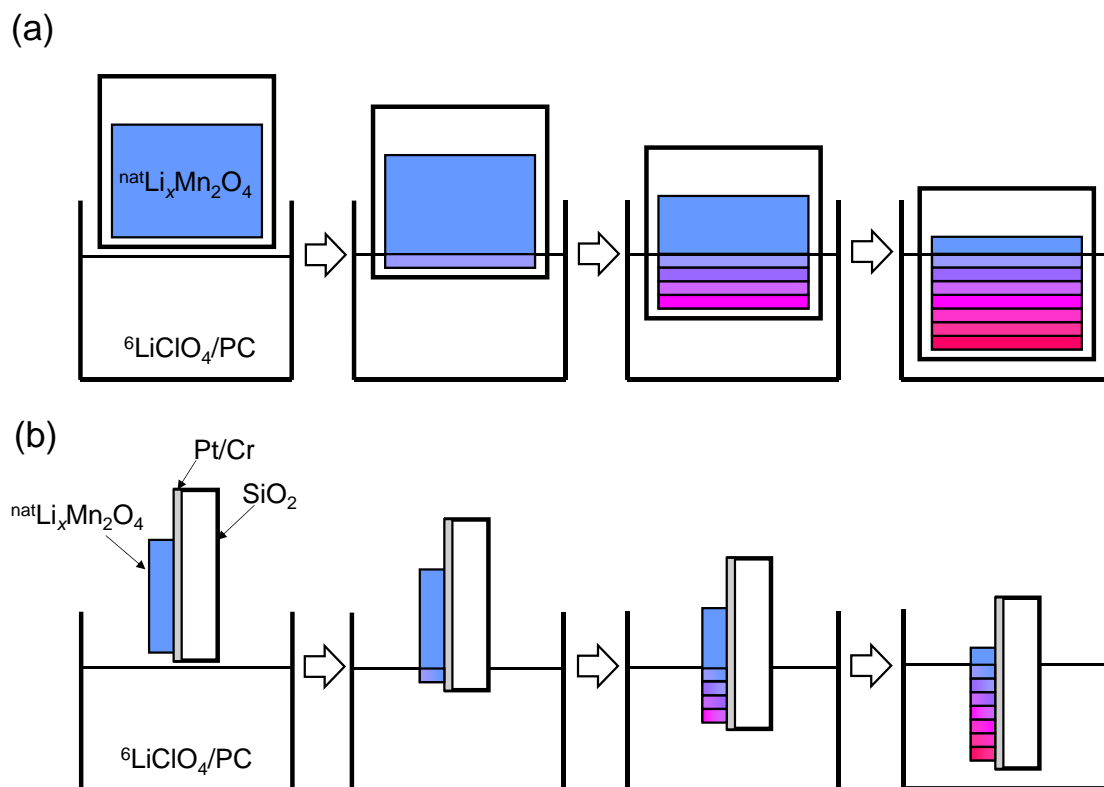


図 3.4 ステップ同位体交換法の模式図. (a)は正面から見た図で, (b)は側面から見た図.

3.2.3 PITT 測定

PITT 測定は, LiClO_4/PC 電解液を用いた三極式ビーカーセルと固体薄膜電池を用いて行った. 三極式ビーカーセルは 3.2.1 項で説明したものと同様のものを用いた. ビーカーセルに用いた LMO 膜の面積は 116 mm^2 膜厚は 300 nm であった. PLD と真空熱蒸着法によって正極に LMO, 固体電解質にアモルファス Li_3PO_4 , 負極に Li 金属を用いた薄膜電池 ($\text{Li} / \text{a-Li}_3\text{PO}_4 / \text{LMO}$) をて作製した. 薄膜電池用の LMO 膜の面積は 9 mm^2 , 膜厚は 300 nm であった. SIMS 実験と PITT 実験には同じ基板を用いた. 固体電解質は PLD によって製膜した. レーザーには ArF エキシマレーザーを使用し, 製膜条件は酸素分圧 0.2 Pa , 室温で行った. 電解質の膜厚は $1\text{ }\mu\text{m}$ であった. LMO 膜と $\text{a-Li}_3\text{PO}_4$ 膜は界面抵抗層の形成を防ぐために, 同じ真空チャンバー内で作製した. 負極として使用した Li 金属膜は真空熱蒸着により製膜した.

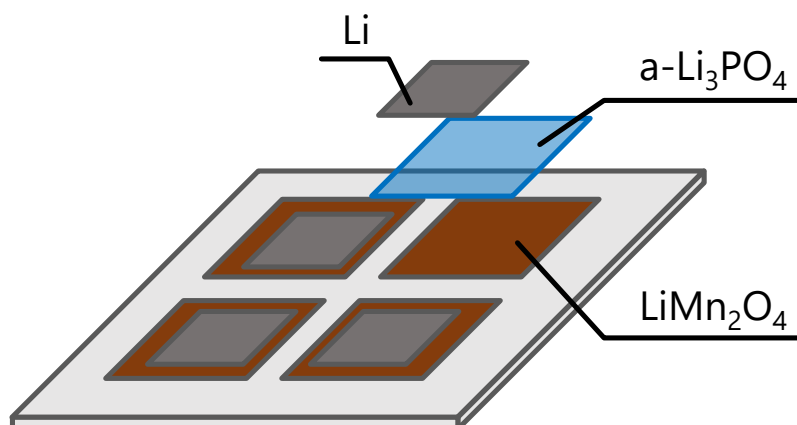


図 3.5 全固体薄膜電池の模式図

3.3 実験結果と考察

3.3.1 LMO 薄膜の特性評価

図 3.6 に LMO 薄膜と複合ターゲットの XRD パターンを示す. 薄膜の XRD パターンは, スピネル型 LMO の 111 配向と一致している. 基板の XRD パターンにおいてもアモルファス SiO_2 上に 111 配向の Pt 膜が形成されていることを示している. 複合ターゲットのパターンには, LiMnO_2 と MnO のパターンが含まれている. 混合相ターゲットはターゲットの相対密度を高めるために使用している. XRD パターンより混合相ターゲットから単相 LMO 薄膜を作製できていることが確認できる.

図 3.7 は液体セルと全固体セルにおいて CV 測定した結果を示している. 測定電圧の範囲は 3.4–4.4 V (vs. Li/Li^+) とし, 掃引速度は 0.5 mV s^{-1} で測定を行った. $\sim 4.0 \text{ V}$ (α 相 \leftrightarrow β 相) と $\sim 4.15 \text{ V}$ (β 相 \leftrightarrow λ 相) に 2 つの酸化還元ピークが観測されたが, これは LMO からの Li の挿入・脱離に起因するものである. 酸化還元ピークがシャープでよく分離できていることから, LMO 薄膜が良好な結晶性を示していることが確認できた. また, 液体セルと全固体セルの両方において, 可逆的な Li の挿入・脱離が観測することができた.

電気化学的に決定した Li 組成と ICP-AES で測定された Li/Mn 比の比較も行った. 代表的な組成として製膜直後の LMO 薄膜と 4.02 V に維持した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜 2 つを用意した. 薄膜は王水に溶解した後, 蒸留水で希釈した. 標準溶液は Li, Mn それぞれの標準溶液 (和光純薬) を希釈して調製を行った. ICP-AES 分析の結果, 製膜直後の LMO 薄膜の Li/Mn 比は $\text{Li} : \text{Mn} = 0.94 : 1$ であった. わずかな化学量論組成からの減少は PLD 中の Li 損失によるものである[75, 87, 88]. 電気化学的に Li を脱離した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の Li/Mn 比は $\text{Li} : \text{Mn} = 0.56 : 1$ であった. この組成は LMO 膜の Li 含有量の 60% に対応する. 厳密には LMO 薄膜中に酸化マンガンなどの電気化学的に不活性な相が微量に含まれていることが考えられるが, 電気化学的に決定した Li 組成は ICP の結果と比較的良好一致を示している. したがって, 今後 Li 組成は電気化学的に決定された値を用いて議論を行う.

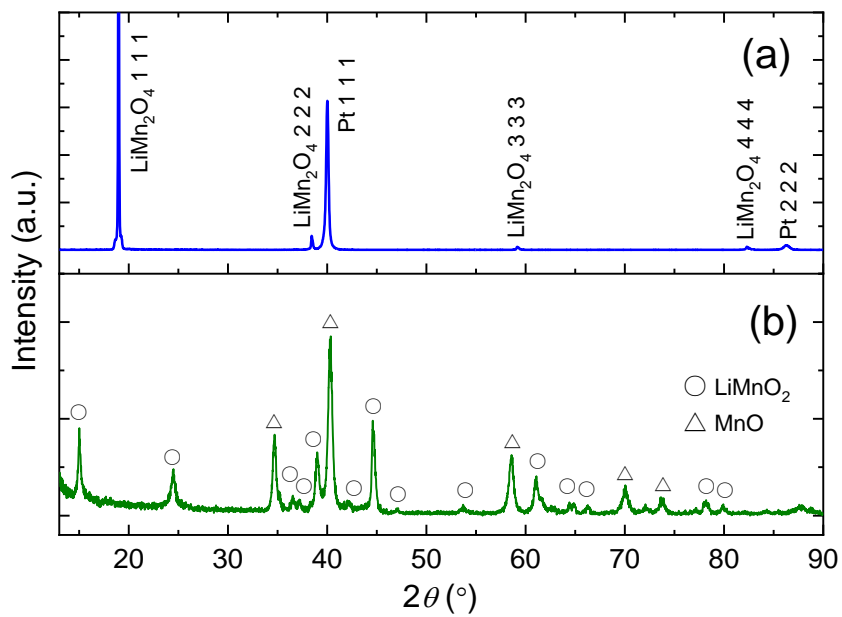


図 3.6 製膜直後における LMO 薄膜の XRD (a)と製膜に使用したターゲットの XRD (b)

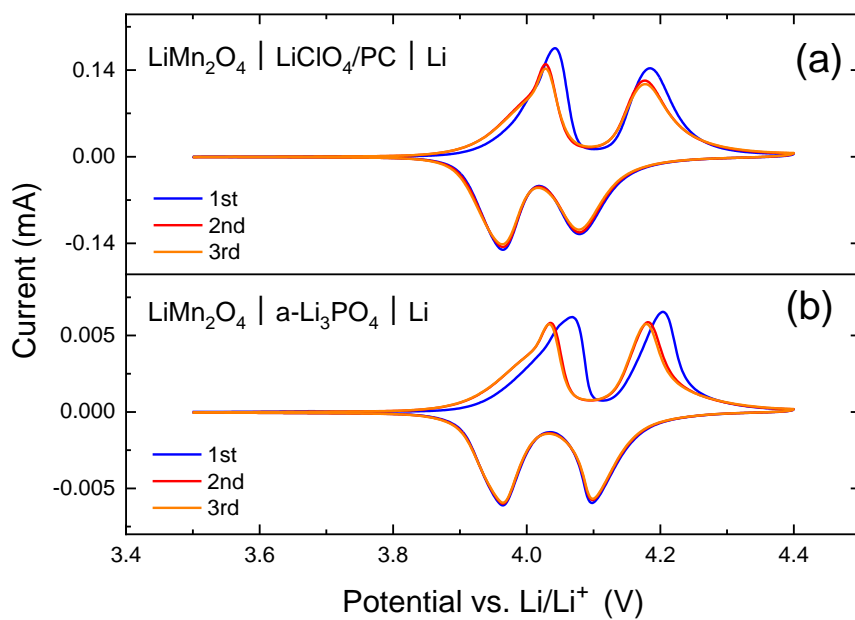


図 3.7 LMO 薄膜を正極とした液系セルによる CV 曲線(a)と全固体セルによる CV 曲線(b)

3.3.2 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li トレーサー拡散係数

● $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.97 \geq x \geq 0.23$) におけるステップ同位体交換法

ステップ同位体交換法を行った試料は室温で約 12 h 保持してから SIMS 測定を行った. SIMS ライン分析は点間隔 100 μm , ビーム径 10 μm で行った. 図 3.8a はステップ同位体交換後の $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における SIMS ライン分析結果を示している. 薄膜試料の表面上に 0.5 mm 間隔の階段状の ^6Li 同位体プロファイルが形成されていることが確認できる.

また同様に置換した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における SIMS 深さ分析の結果を図 3.9 に示す. 同位体交換時間の増加に伴い, 薄膜中の ^6Li 同位体比が全体的に増加しており, 深さ方向に均一な濃度プロファイルが得られている. したがって, 持ち込み時間の間に濃度プロファイルが平均化されていることがわかる. LMO 薄膜と Pt/Cr/SiO₂ 基板の界面に相当する 280–300 nm の深さにおける ^6Li 濃度比のわずかに低下は, 基板と反応した不活性な Li が微量に存在するためだと考えられる.

各ステップは時間ステップ $\Delta t = 480$ s の間隔に対応している. 薄膜表面上における距離をイオン交換時間に換算することで図 3.8b を得る. 今回, 面内方向の拡散長がライン分析の点間隔より短かったため面内方向の拡散は無視される. 深さ方向で均一なプロファイルを得ていることから同位体総量 $M(t)$ で解析ができる. $M(t)$ は拡散プロファイルを深さ方向に積分することで得られる. すなわち, 膜厚 L , トレーサー拡散係数 D^* としたとき式(2.14)より

$$\frac{M(t) - M_0}{M_f - M_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\Lambda^2}{(\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2)b_n^2} \exp\left(-\frac{b_n^2 D^* t}{L^2}\right) \quad (3.1)$$

となる. ここで $M_0 = C_0 L$, $M_f = C_f L$ となっている. $\Lambda = aL/D^*$ が十分に大きければ式(3.1)は式(2.10)を積分した結果と等しくなり,

$$\frac{M(t) - M_0}{M_f - M_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D^* t}{4L^2}\right] \quad (3.2)$$

となる. 実験データを式(3.2)でフィッティングした結果を図 3.8b における赤の実線で示した. トレーサー拡散係数は $D^* = 3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた. 観測された D^* は焼結ペレットとして調製された化学量論組成の LMO (1.6×10^{-19} – $6.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [89] よりもはるかに大きく, 薄膜の外挿値 ($1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [73, 75] よりも大きい. この結果は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の 8a サイトに導入された Li 空孔が Li の拡散を大きく促進していることを示している.

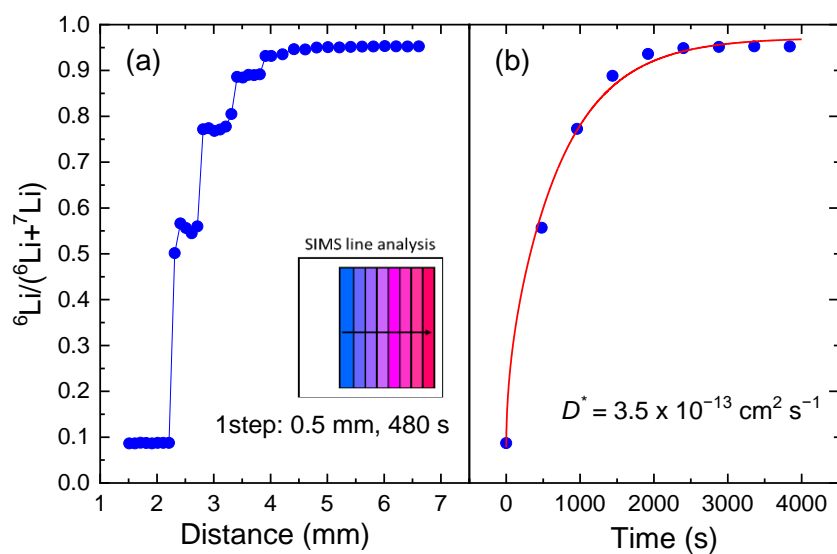


図 3.8 $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における $\Delta t = 480 \text{ s}$ のステップ同位体交換法の結果. 薄膜表面における SIMS ライン分析の結果(a)とステップから求まる ^6Li 同位体比の置換時間依存性(b).

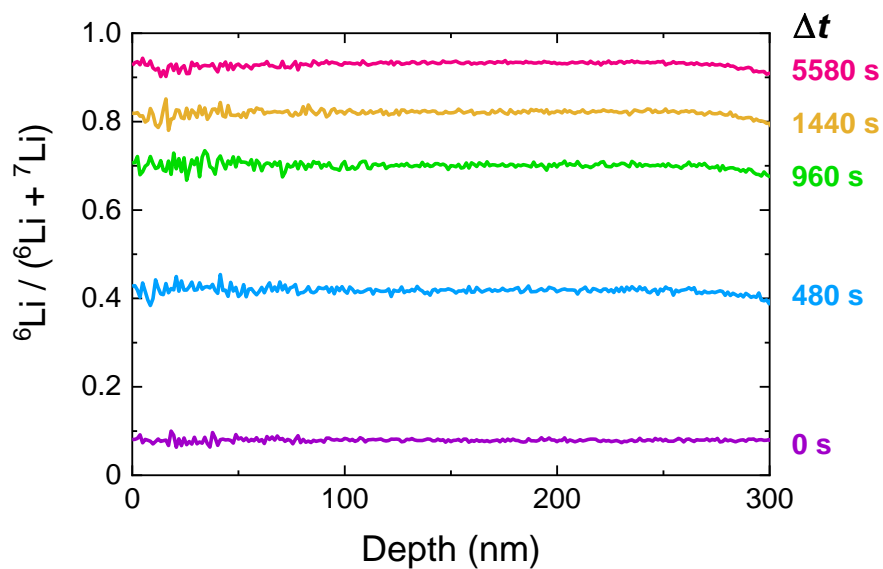


図 3.9 $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜におけるステップ同位体交換法後 12 h の SIMS 深さ分析

その他の Li 組成に対するステップ同位体交換法の結果を表 3.1 並びに図 3.10 に示す. 広い組成範囲 ($0.94 \geq x \geq 0.23$) において式(3.2)と一致している. $x = 0.94$ (図 3.10a 及び表 3.1) で D^* が小さいのは, Li 空孔濃度 ($\propto 1 - x$) が小さいことに関係する. 二相共存領域 ($x = 0.41, 0.23$) においても単一の D^* でフィッティングができています.

拡散律速の仮定 ($\Lambda > 10$) の妥当性の評価のため, Λ の大きさを考察する. 同位体交換速度を支配するパラメータ a は式(2.22)に示したように交換電流密度 $i_{\text{ex}} = Fj_{\text{eq}}$ と関係している.

$$i_{\text{ex}} = FaC_{\text{ca}}^{\text{Li}} \quad (3.3)$$

ここで $C_{\text{ca}}^{\text{Li}}$ は正極中の Li モル濃度であり, LMO においては $0.0227 \text{ mol cm}^{-3}$ となっている. i_{ex} の値は式(1.26)より電荷移動抵抗 r_{ct} から推定できる. 文献[90, 91]によって LiClO_4 電解液中の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の電気化学インピーダンス分光法 (EIS) がなされている. EIS によって $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ における交換電流密度は $i_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ という値を得ている ($0.2 < x < 0.8$). したがって交換速度のパラメータ a は $2.3 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ と推定される. 膜厚を 230 nm , D^* を $3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ としたとき $\Lambda = 15$ と計算される. よって LMO 薄膜におけるステップ同位体交換法では拡散律速条件 ($\Lambda > 10$) を満たしているといえる.

表 3.1 ステップ同位体交換法による $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の Li トレーサー拡散係数

Potential (V)	x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	D^* ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Thickness (nm)
4.16	0.23	2.2×10^{-13}	210
4.14	0.32	8.5×10^{-14}	250
4.13	0.41	1.4×10^{-13}	270
4.12	0.48	1.8×10^{-13}	220
4.08	0.53	3.6×10^{-13}	240
4.05	0.55	1.8×10^{-13}	200
4.04	0.56	5.0×10^{-13}	240
4.02	0.60	4.2×10^{-13}	230
4.00	0.72	7.7×10^{-13}	250
3.99	0.77	5.3×10^{-13}	210
3.97	0.85	3.7×10^{-13}	190
3.95	0.91	1.5×10^{-13}	220
3.93	0.94	7.4×10^{-14}	240
3.92	0.96	3.0×10^{-14}	270
3.90	0.97	6.2×10^{-15}	230

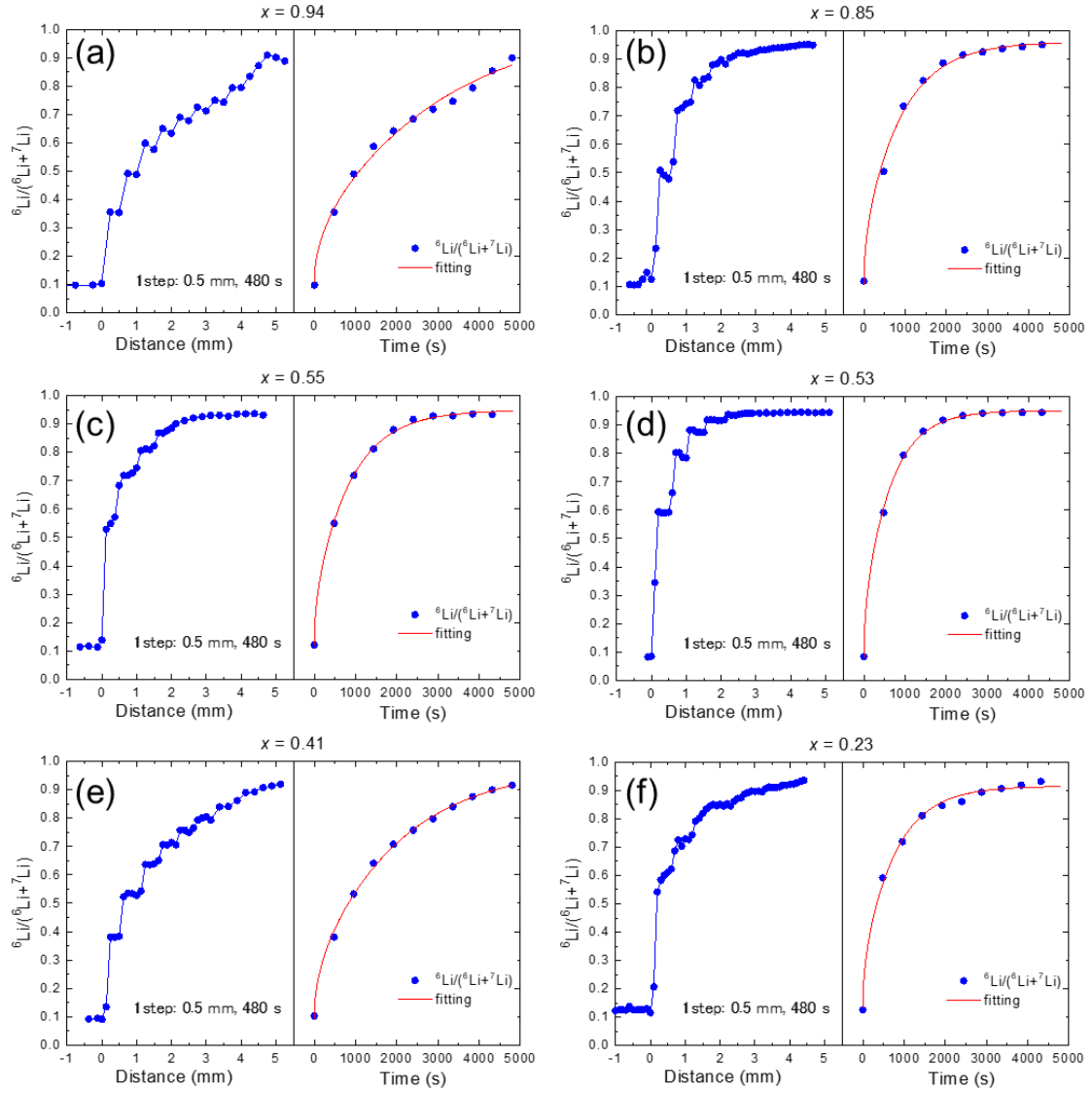


図 3.10 ステップ同位体交換法による $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の ^6Li 同位体比のプロファイル.
 (a) $x = 0.94$, (b) $x = 0.85$, (c) $x = 0.55$, (d) $x = 0.53$, (e) $x = 0.41$, (f) $x = 0.23$.

● 化学量論組成近傍における SIMS 深さ分析

Li 組成 x が 1 に近づくと拡散が非常に遅くなる. 拡散が遅い場合には, 従来の深さ分析が適切である[92, 93]. 3.5 V での $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1.0$) の SIMS 深さプロファイルを図 3.12 に示す. 深さ分析に使用した LMO 薄膜は 1 度 CV 測定 (電圧範囲 3.5–4.4 V) を行った後, 電位を 3.5 V に戻し 12 時間維持したものを使用している. セルを分解し, 室温下で ${}^6\text{LiClO}_4$ / PC 電解液中に 24 時間浸漬することで同位体置換を行った. 同位体置換における深さプロファイルの解析は通常, 拡散と交換の両方を考慮した半無限解[32]

$$\frac{C(z, t) - C_0}{C_f - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hz + h^2 D^* t) \text{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t}\right) \quad (3.4)$$

を用いて解析される. ここで, $h = a/D^*$ である. 得られた深さプロファイルは遅い拡散成分と速い拡散成分の 2 つの重ね合わせで説明された. この挙動は Harrison の多結晶拡散モデルにおけるタイプ B の特徴と同じである[30]. したがって遅い成分をバルク拡散 (D_b^*), 速い成分を粒界拡散 (D_{gb}^*) に対応付けて解析を行った.

より厳密な粒界拡散を取り扱うために Fisher モデル[94]に基づく解析を行った. Fisher モデルとは図 3.11 に示すような平行粒界構造においてバルク部分を遅い拡散, 粒界部分を速い拡散として取り扱うモデルである. 粒界の幅を δ , 粒径を d としたとき, 粒界の幅が十分に小さい系 ($\delta/d \ll 1$) において次の粒界内の偏微分方程式が成立する.

$$\frac{\partial C_{gb}}{\partial t} = D_{gb}^* \frac{\partial^2 C_{gb}}{\partial z^2} + \frac{2}{\delta} D_b^* \left| \frac{\partial C_b}{\partial x} \right|_{x \rightarrow 0} \quad (3.5)$$

タイプ B の拡散現象が実現するためには $\delta \ll \sqrt{D_b^* t} \ll d$ を満たす必要がある. LMO 薄膜の粒径は電子顕微鏡像[75]より 100 nm と推定することができる. δ の代表値を 0.5 nm と仮定すると, $t = 24 \text{ h}$ のとき, $10^{-20} \ll D_b^* \ll 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ が期待できる.

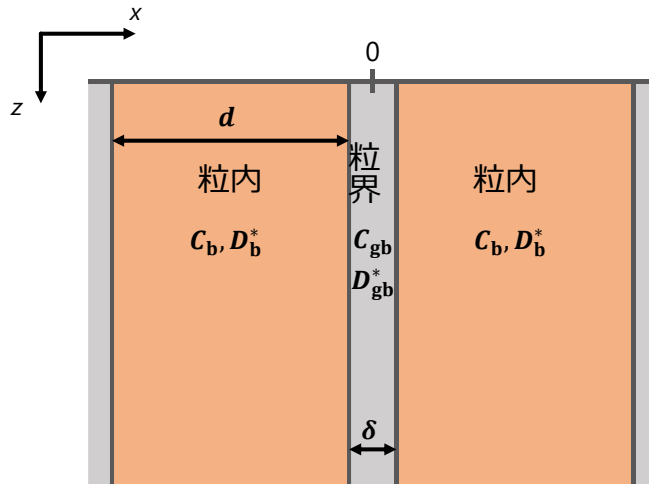


図 3.11 平行粒界モデル (Fisher モデル) の模式図

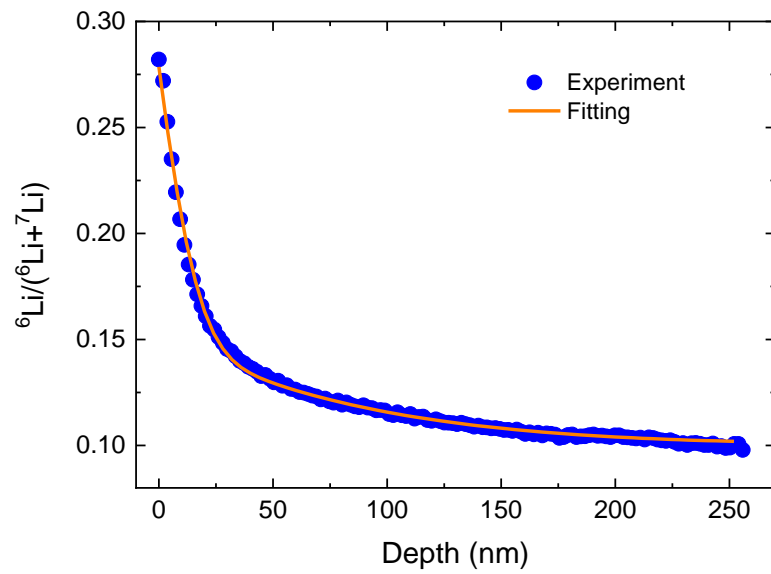


図 3.12 室温下, 拡散時間 24 h における LiMn_2O_4 薄膜の ^6Li 同位体比の深さプロファイル. 実線は式(3.4)に基づいたフィッティング結果.

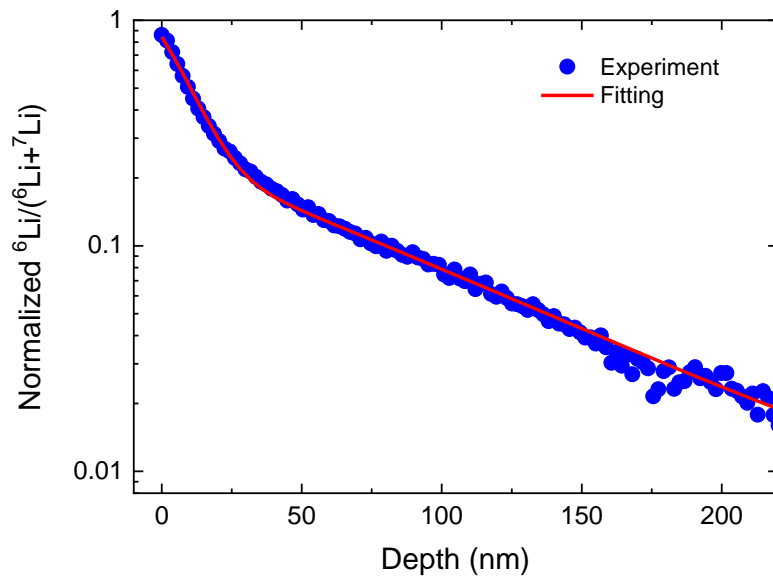


図 3.13 最大値で規格化した ^6Li 同位体比の深さプロファイル. 実線は Fisher モデルを使用した数値シミュレーション結果.

タイプ B における粒界拡散成分の拡散プロファイルは $\partial \ln \bar{C} / \partial z^{6/5}$ に比例することが知られている。一定のソースに接触している条件では $D_{gb}^* \delta$ において以下の関係式が与えられる[95].

$$D_{gb}^* \delta = 1.322 \sqrt{\frac{D_b^*}{t}} \left(-\frac{\partial \ln \bar{C}}{\partial z^{6/5}} \right)^{-\frac{5}{3}} \quad (3.6)$$

ここで \bar{C} は面内平均濃度である。対数表示における速い拡散成分の傾き (図 3.13) から $D_b^* = 1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{gb}^* = 3.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ が得られた。

また D_{gb}^* は数値シミュレーションによっても求められる。数値シミュレーションは式(3.5)を反映させた拡散方程式に基づき陽解法を用いて計算した。図 3.14 に計算結果を示す。また図 3.13 に面内で平均化した結果を実線で示した。数値計算に使用したパラメータは $D_b^* = 1.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{gb}^* = 4.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\delta = 0.5 \text{ nm}$, $t = 24 \text{ h}$ となっている。この平行粒界モデルによるシミュレーションは実験結果をよく再現しており、また古典的な解析結果とも一致している。表 3.2 に数値シミュレーションで決定した D_b^* と D_{gb}^* を示す。図 3.12 の実線は数値シミュレーションで得られた D_b^* と D_{gb}^* をもとに式(3.4)でフィッティングした曲線である。 D_{gb}^* が速くなったのは、粒界の近傍に多くの Li 空孔が存在するためと考えられる[89]。交換速度 a は $9.0 \times 10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$ となった。この値は $x = 0.6$ での予想値よりも 5 桁小さい。Li 空孔が減少することで拡散係数と交換速度の両方が実質的に減少した。

表 3.1 で示したように $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜 ($0.23 < x < 0.97$) の D^* の大きさは $6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以上である。この値は Harrison の分類におけるタイプ A ($\sqrt{D_b^* t} \geq d/0.8$) に相当する。このとき、有効拡散係数 D_{eff}^* を持つ巨視的に均質な拡散挙動が観察される。 D_{eff}^* は以下のように近似が可能である[30].

$$D_{\text{eff}}^* \cong g D_{gb}^* + (1 - g) D_b^* \quad (3.7)$$

ここで g は粒界の体積分率 ($g = 0.005$) である。

Li を脱離した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ においてバルク拡散と粒界拡散のどちらが大きいかは議論の余地がある。可逆的な充放電が観測される LMO 単結晶の報告[96]を考えるとバルク拡散は本質的に重要だといえる。密度汎関数理論 (DFT) [81, 97] や分子動力学計算 (MD) [98] などの理論計算もバルク拡散を仮定しており、妥当な値を与えている。以上より実験で得られた D^* はバルク拡散を反映していると考えられる。

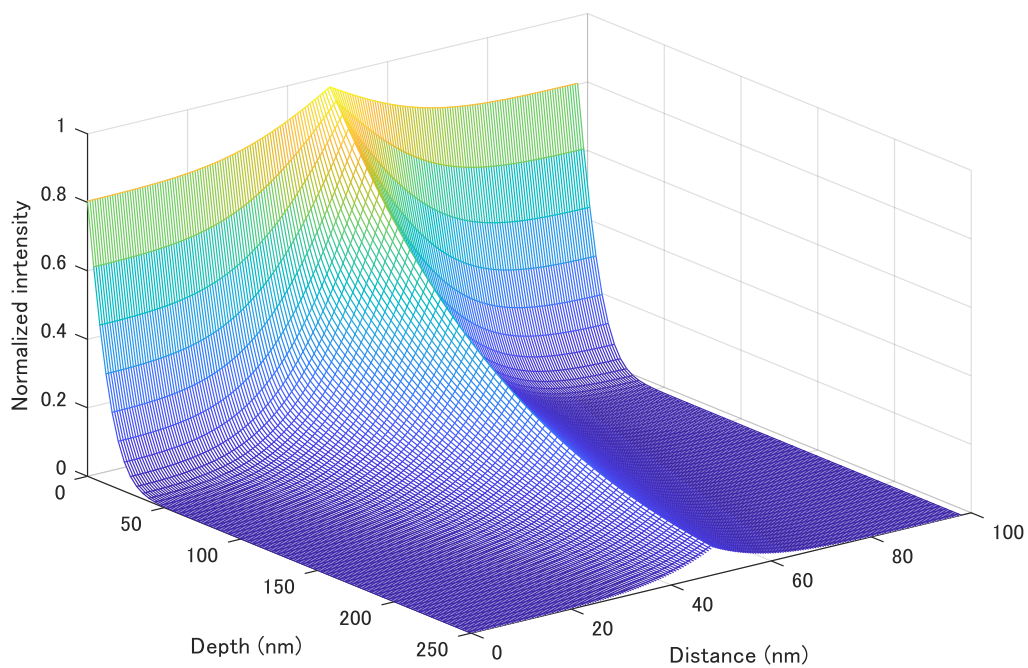


図 3.14 Fisher モデルによる数値シミュレーション結果

表 3.2 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における深さプロファイルのフィッティング結果

Potential vs. Li/Li^+ (V)	3.5
x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	1.0
Thickness (nm)	260
Exchange time (h)	24
D_b^* ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1.5×10^{-17}
D_{gb}^* ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	4.0×10^{-14}
a (cm s^{-1})	9.0×10^{-12}

● **Li_xMn₂O₄ 薄膜におけるトレーサー拡散係数 D^* の Li 組成依存性**

図 3.15 にトレーサー拡散係数 D^* の Li 組成依存性を示す. 図 3.15 の上段には Li_xMn₂O₄ の相図を示した[85]. Li 組成 $1.0 \geq x \geq 0.5$ において $10^{-15} < D^* < 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲であることは最近の MD シミュレーションの結果とよく一致している[98].

α 相においては LMO から Li が脱離されるにつれて D^* が急激に増加する. 理想的なインターカレーション化合物の空孔拡散機構において D^* は次のように表せる[99].

$$D^* = (1 - x)\rho d^2 \Gamma = D_0(1 - x) \quad (3.8)$$

ここで ρ は副格子の対称性に依存する幾何学的因子, d は隣接するサイト間のジャンプ距離, Γ はジャンプ周波数である. 図 3.15 の実線は式(3.8)による曲線を示している. ただし $D_0 = \rho d^2 \Gamma$ は一定であると仮定している. 式(3.8)は単相領域 ($0.7 < x < 1.0$) における D^* の組成依存性をよく説明することができる. しかし化学量論組成近傍での立ち上がりを厳密には再現はできていない. この理由としていくつかの可能性が考えられる.

第一に格子間サイトの活性化障壁である. これまでの DFT 計算では周囲の Mn リングに同数の Mn³⁺ と Mn⁴⁺ が存在する場合, 格子間サイト(16c)の活性化障壁が大きくなることが予測されていた[81, 97]. したがって Li⁺ イオンが隣接するサイトにジャンプするためには Li サイト(8a) が空であり, 格子間サイト(16c)の活性化障壁が低いという 2 つの確率を同時に満たされなければならない. 格子間サイトを介してホッピングする確率は, 空孔拡散モデルを修正する可能性がある. 第二に Li 組成の実験誤差である. LMO 薄膜が電解液と接触しているとき, LMO 薄膜の表面で自発的な構造変化が起こる可能性があることが示唆されている[100]. このわずかな組成変化により, 化学量論的組成の近傍では D^* の偏差が生じる可能性がある.

一方 β 相, λ 相では D^* がわずかに減少し, 式(3.8)から逸脱している. Li_xMn₂O₄ の α 相, β 相, λ 相の間の単純な違いは, その格子定数 (α : 8.25 Å, β : 8.16 Å, λ : 8.04 Å) である. 格子定数が小さくなることで反発相互作用が大きくなり, ホッピングに必要なエネルギーが増加する可能性がある[82]. また $x = 0.5$ で秩序相を形成による Li⁺ イオン間の反発的相互作用により, Li の拡散が抑制される可能性がある[101].

二相共存領域では, Li は相境界を越えて移動する必要がある. 二相共存領域の見かけの D^* は単相領域よりも低い. この結果は相境界を横切る Li⁺ イオンの移動がバルク拡散よりもわずかに遅いことを示唆している.

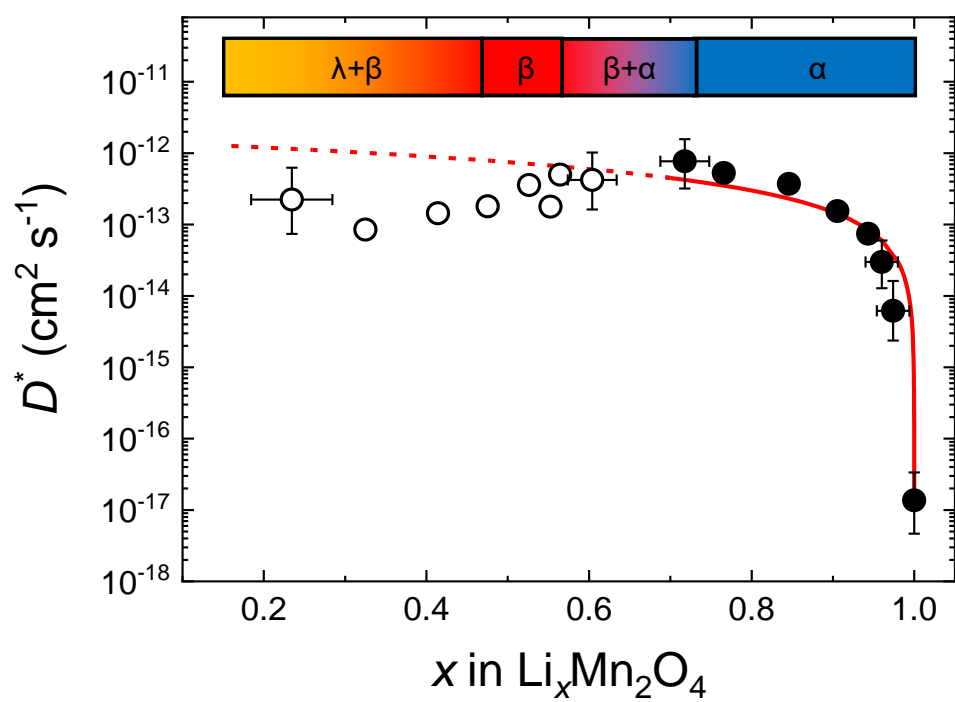


図 3.15 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li トレーサー拡散係数の組成依存性

3.3.3 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li 化学拡散係数

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の化学拡散係数 \tilde{D} を PITT によって測定した. 図 3.16 は 3.92–4.19 V の電位範囲における PITT で測定した電流—時間曲線を示している. 電解質の酸化によりバックグラウンド電流 I_b が発生するため, 式(2.30)に I_b を加えた

$$I(t) = I_b + 2\Delta Q \frac{\tilde{D}}{L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2\tilde{D}t}{L^2}\right] \quad (3.9)$$

を用いて解析した. ここで L は膜厚, ΔQ は正味の移動電荷量である. ΔQ は電流の時間積分から実験的に決定できる. 式(3.9)を用いて解析した結果, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における \tilde{D} は 10^{-13} – $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲であった. 二相共存領域(4.16V)の電流曲線は単相の挙動とは異なっていた. 二相共存領域では, 相境界運動が電流を決定している[49].

図 3.17 に電極電位 3.80–4.40 V の間で求めた \tilde{D} の電位依存性を示す. 電解液と固体電解質ではイオン伝導度が異なるにもかかわらず, \tilde{D} はほぼ同じ値が得られた. このことは $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 内の拡散過程が律速過程であることを示唆している. \tilde{D} は CV 曲線と同様に 4.0 V と 4.13 V での極小値を示している. この傾向は, 薄膜[58, 61, 96]および単一粒子[102, 103]についての文献と一致している. これらの極小値は, 後述するように熱力学的因子の組成依存性によって説明することができる. 電解液では, 見かけの \tilde{D} が 4.0 V 未満において充電過程よりも放電過程の方が小さくなっている. この差は, 高電位 51 での電解液の分解に伴う表面被膜の形成に起因するものである[60]. 表面被膜の影響によって放電過程の後半では LMO—電解液界面における電荷移動が律速過程になったためと考えられる.

\tilde{D} と D^* を比較するためには, 熱力学因子 Θ を考慮しなければならないことを式(2.5)で示した. 式(1.9)より電極電位 E (vs. Li/Li^+) と化学ポテンシャルの間には $\mu_{\text{Li}} = -eE$ の関係があったため, Θ は E を用いて次のように表せる.

$$\Theta = -\frac{ex}{k_B T} \frac{dE}{dx} \quad (3.10)$$

ここで e は電気素量, k_B はボルツマン定数, T は温度, x は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中の Li の相対濃度である. 式(3.10)より OCV 曲線から Θ を実験的に求めることができる.

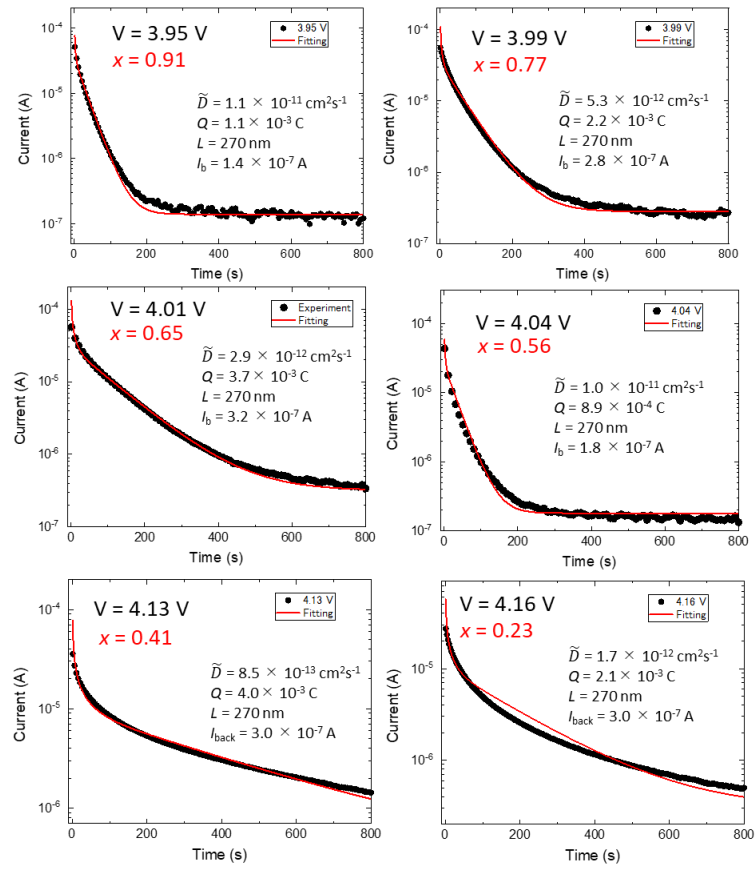


図 3.16 PITT 測定から得られた LMO 薄膜における電流—時間曲線

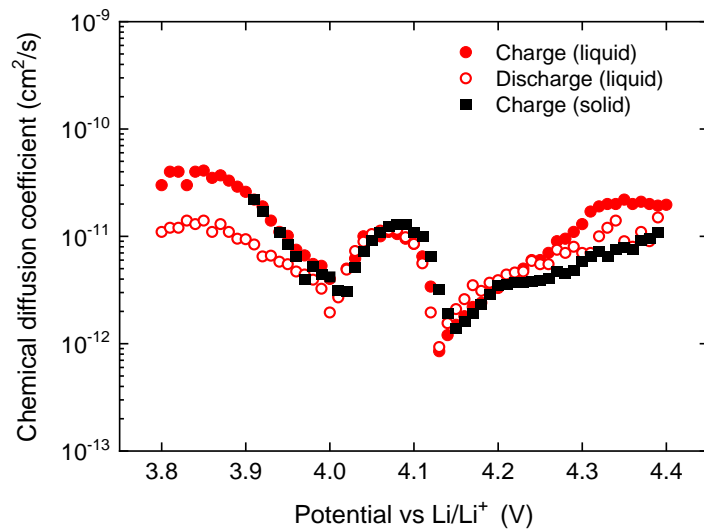


図 3.17 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li 化学拡散係数の電位依存性

PITTにより得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜のOCV曲線と熱力学因子 Θ を図3.18に示す。 Θ はOCV曲線の勾配が大きいところで大きな値を示している。特に化学量論的組成に近い x の値($x \sim 1.0$)では、 Θ の値は 10^4 よりも大きい。したがって化学量論的組成の近傍では、易動度から見積もられる拡散係数 D_σ に対して \tilde{D} は非常に大きくなることがわかる。

図3.19は化学拡散係数 \tilde{D} 、伝導度拡散係数 D_σ 、トレーサー拡散係数 D^* のLi組成依存性を示している。 D_σ と D^* は一桁の範囲内でよく一致している。また広い範囲のLi組成において、 D_σ は D^* よりも大きくなる傾向がある。 D_σ と D^* の比はHaven比($H_R \equiv D^*/D_\sigma$)として定義される[104]。独立した Li^+ イオンの平均二乗変位から、トレーサー拡散係数 D^* は次のように決定できる[105, 106]。

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6tN} \sum_{i=1}^N \left\langle |\Delta \vec{R}_i(t)|^2 \right\rangle \quad (3.11)$$

ここで N はイオンの数であり、 $\Delta \vec{R}_i(t)$ は i 番目のイオンの変位量である。一方、 D_σ はインターカレーション化合物内での Li^+ イオンの集団移動のしやすさを示す。Kubo-Greenの式によれば D_σ は以下のように表される。

$$D_\sigma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6tN} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \Delta \vec{R}_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (3.12)$$

D^* とは異なり、 D_σ の式には異なるイオン間の相関項が含まれている。異なる粒子間の相互相関がない場合、 D_σ と D^* は等価となる。しかし、実際の固体中での拡散の場合には、隣接するイオン間の相互作用により、集団運動の影響が大きくなる傾向がある[104, 107]。図3.19に見られるような $D_\sigma > D^*$ の傾向は Li^+ イオン間の相互作用による集団移動と説明できる。この傾向は、Li-インターカレーション化合物のモンテカルロシミュレーションによる予測[105]とも一致している。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中の Li^+ イオンのイオン伝導度 σ_{Li} を D_σ からNernst-Einsteinの式： $\sigma_{\text{Li}} = ne^2 D_\sigma / k_B T$ を用いて推定したところ、 $D_\sigma = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、LMOの密度を 4.1 g cm^{-3} とすれば $\sigma_{\text{Li}} = 9 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ と見積もられる。文献によればLMOの電子伝導度は $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の範囲である[108, 109]。したがって、PITT測定に必要な条件 $\sigma_e \gg \sigma_{\text{Li}}$ を満たしていることがわかる。

最後に、拡散係数の変動の原因についてまとめる。まず、界面交換の影響を考慮する必要がある。式(2.32)、(2.33)に示すようにPITTでは拡散係数 \tilde{D} と交換速度 a の効果を分離しにくい。表面被膜が形成されることにより[60]、交換速度 a が低下するため、 \tilde{D} が低下するように見える。式(2.15)によれば、膜厚 L が相対的に小さければ、界面における電荷移動が律速過程となる。第二に、熱力学的因子 Θ を考慮する必要がある。 Θ の影響は、化学量論組成の近くでは大きく、 10^4 にもなる。Liの拡散機構の研究では、 Θ の影響が重要である。第三に、Li空孔の数を考慮する必要がある。ほぼ化学量論的組成の場合、 D^* は微小な空孔濃度の変化に強く依存するが、これは試料作製の熱履歴に依存する可能性がある。

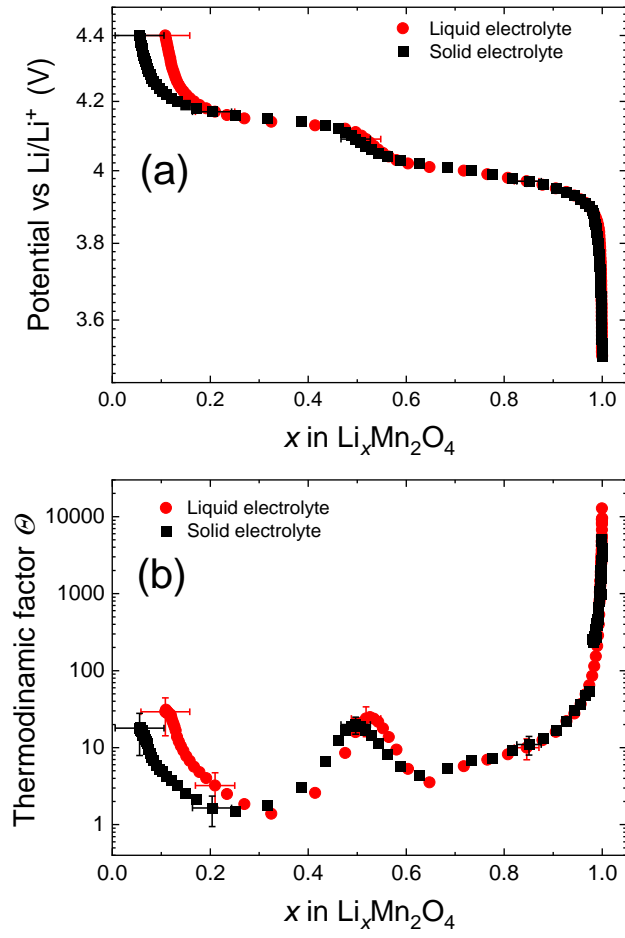


図 3.18 PITT 測定による $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の OCV 曲線(a)と熱力学因子 Θ (b)

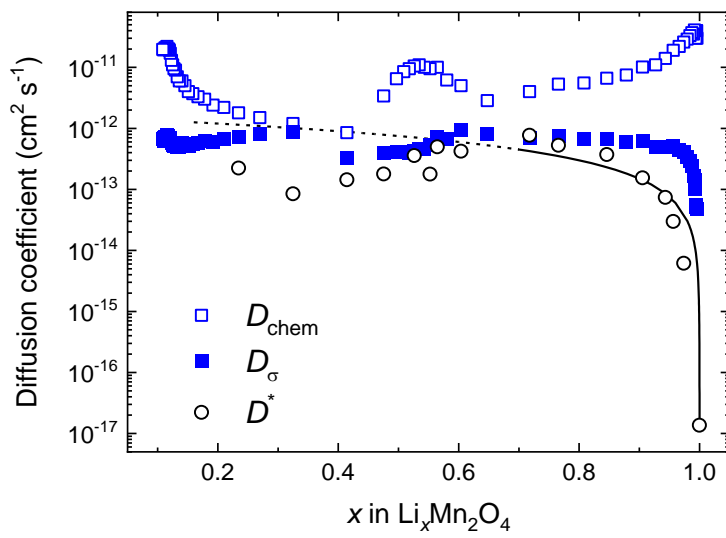


図 3.19 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における \tilde{D} , D_{σ} , D^* の Li 組成依存性

3.3.4 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における Li トレーサー拡散係数の温度依存性

次に D^* の温度依存性について議論する. トレーサー拡散の活性化エネルギー E_a はホッピング機構の情報を持つ. ^6Li 電解液の温度を変化させながらステップ同位体交換法を行い D^* の温度依存性を測定した. 図 3.20a は温度を 40°C と 60°C に維持した場合の ^6Li 同位体比の置換時間依存性を示している. 温度が高くなるにつれて, より速い同位体交換が観察された. D^* のアレニウスプロットを図 3.20b に示す. 各温度で測定した D^* とそれに対応する活性化エネルギーを表 3.3 にまとめた. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜における D^* の活性化エネルギーは $0.4\text{--}0.6\text{ eV}$ 範囲であった. 狭い温度範囲のため E_a の実験誤差が大きい. E_a の大きさは化学量論組成の LMO で報告されている値 ($0.52\text{--}0.63\text{ eV}$) [73, 75, 89] に近い. D^* は Li 組成によって 4 桁ほど変化するが, 活性化エネルギーはほぼ一定であり, 空孔拡散機構と一致している.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ における Li 組成と活性化エネルギーの関係は, DFT[81, 97], MD[98], モンテカルロシミュレーション[101]などの理論計算によって調べられてきた.

Xu[81]による DFT 計算では, Mn^{4+} イオンと Mn^{3+} イオンの数が等しい場合には $E_a = 0.8\text{ eV}$ であるのに対し, Mn^{4+} リッチリングの場合には $0.2 \leq E_a \leq 0.4$ であることが予測された. ここで Mn リングは, Li 拡散経路の格子間サイト (16c) の周囲に配置された 6 個の Mn^{n+} イオンを表している. Hoang[97]は DFT 計算を用いて Mn リングが 3 個の Mn^{4+} イオンと 3 個の Mn^{3+} イオンを有する場合には $E_a = 0.47\text{--}0.57\text{ eV}$ であるが, Mn リングが 4 個の Mn^{4+} イオンと 2 個の Mn^{3+} イオンを有する場合には $E_a = 0.19\text{ eV}$ と推定した. Mn^{4+} イオンが多い Li 脱離組成では, より低い活性化エネルギーが期待できる. 実験結果と比較して DFT 計算の結果はわずかに小さい E_a を見積もっているように見える. 対照的に, Lee[98]による最近の MD 計算では $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲で $0.64\text{--}0.50\text{ eV}$ の E_a が予測されており, 実験結果とほぼ一致する.

表 3.3 各 Li 組成における D^* の温度依存性と活性化エネルギー

Potential (V)	x in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	Temperature (K)	D^* ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$)	Thickness (nm)	Activation energy (eV)
3.95	0.91	313	4.5×10^{-13}	182	0.6 ± 0.1
		333	2.0×10^{-12}	214	
3.97	0.85	313	6.1×10^{-13}	182	0.4 ± 0.1
		333	1.9×10^{-12}	214	
3.99	0.77	313	1.7×10^{-12}	198	0.4 ± 0.1
		333	2.9×10^{-12}	196	
4.02	0.60	313	1.9×10^{-12}	198	0.6 ± 0.1
		333	4.8×10^{-12}	196	

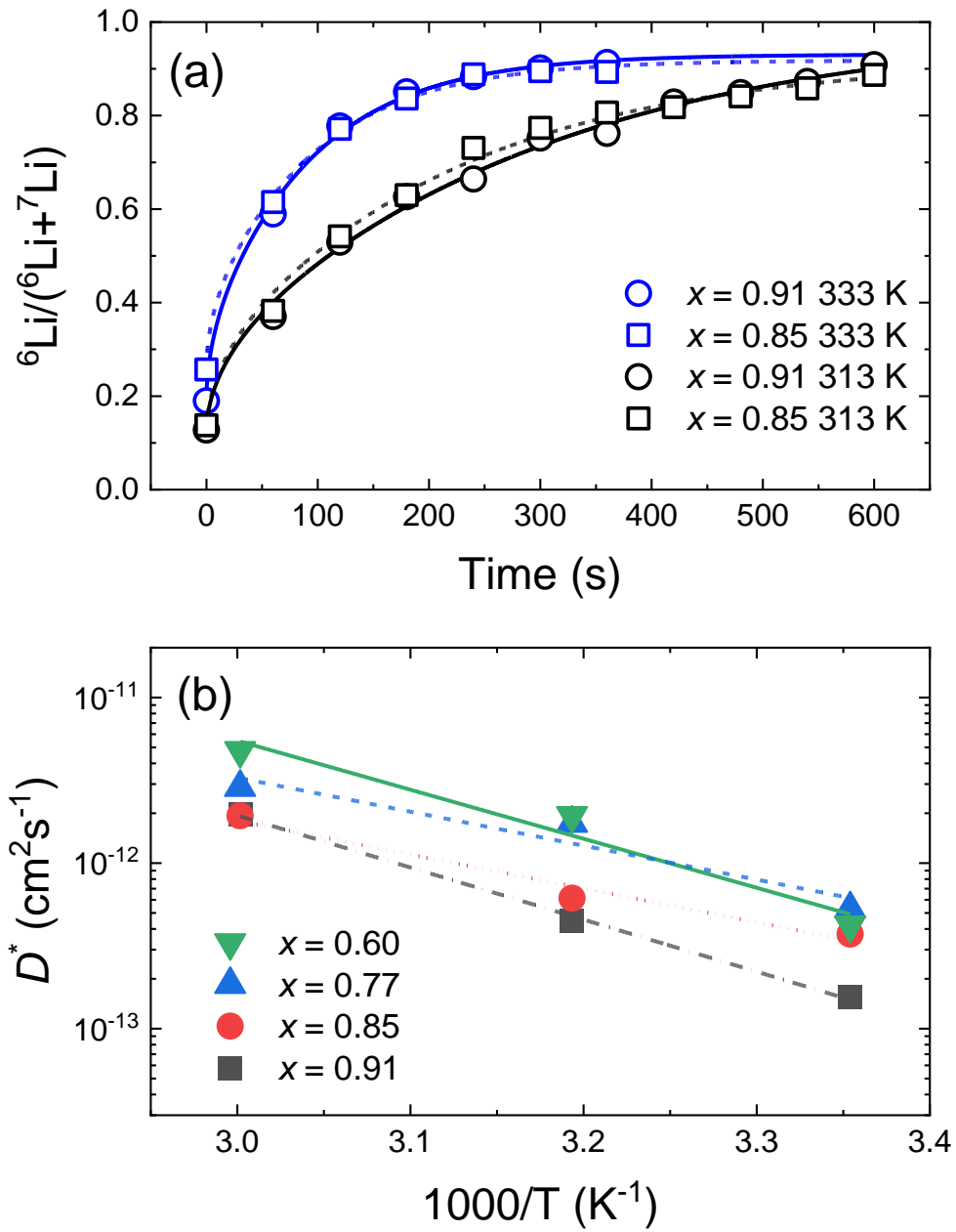


図 3.20 温度による ${}^6\text{Li}$ 同位体比の置換時間依存性の違い(a)と D^* の温度依存性(b)

3.4 まとめ

本節では, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜 ($0.2 < x < 1.0$) の Li トレーサー拡散係数 D^* を SIMS 分析と組み合わせたステップ同位体交換法により測定した. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中の Li 組成は $^{\text{nat}}\text{Li}$ 電解液を用いた電気化学的 Li 脱離により制御した. 同位体交換は ^6Li 電解液で行った. これらの方法により, 熱的に不安定な $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜中の D^* の Li 組成依存性と温度依存性が明らかになった. $0.9 < x < 1$ の範囲において D^* は 4 桁増加し, これは空孔拡散機構によって説明できた. $0.4 < x < 0.6$ の範囲では, Li の秩序化と Li^+ イオン間の反発的相互作用により, D^* はわずかに減少した. D^* の活性化エネルギーは 0.5 ± 0.1 eV の範囲であった. PITT で測定した化学拡散係数 \tilde{D} を熱力学的因子で補正して D_σ を算出した. $D_\sigma > D^*$ の傾向は, Li^+ イオン間の相互作用による集団移動として説明できた. 注目すべきは化学拡散測定において拡散律速の仮定が必要であり, これが \tilde{D} の変動の原因となっていた. トレーサー法を用いた直接拡散測定は, リチウムイオン電池の電極材料における Li の拡散メカニズムを理解する上で重要な手法である.

第4章 Li_xCoO_2 多結晶配向薄膜の拡散現象

4.1 緒言

LiCoO_2 (LCO) はリチウムイオン電池の正極材料の中で最もよく知られた材料である。構造は層状岩塩型構造をしており、空間群は $R\bar{3}m$ に属する (図 4.1)。層状構造の LCO は、高いレート性能と優れたサイクル安定性を示す [6, 110]。

LCO は ab 面に平行な 2 次元拡散経路を持つ。空孔の拡散メカニズムは DFT 計算により予測されており、複空孔の形成は Li^+ イオンの移動における活性化エネルギーを減少させることがわかっている [71, 99, 105]。図 4.2 に単空孔による拡散経路と複空孔による拡散経路を示した。モンテカルロシミュレーションの結果、 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ の ab 面での拡散係数は $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることが示されたが、絶対値には不確実性がある [71, 105]。理想的な LCO の構造では CoO_6 八面体が隙間なく並んでいるため、 c 軸方向の拡散経路は存在しない (図 4.1 右)。しかし、実験的には、 c 軸方向に沿って Li^+ イオンの挿入脱離が可能であり [29, 53]、これは、 c 軸配向薄膜 [29, 111–113] とエピタキシャル薄膜 [114] をベースとした全固体電池で確認されている。 Li 拡散の経路としての粒界は DFT 計算により提案されている [115, 116]。ナノスケールの原子間力顕微鏡でも、粒界付近での高速な Li 拡散が示唆されている [117–119]。しかし、LCO の c 軸に沿ったり Li^+ イオンの拡散係数を直接測定した報告はない。

2.4 節で示したように LCO の電気化学的手法によって求めた化学拡散係数 \tilde{D} はこれまでに多くの研究者によって報告されている。表 2.1 より、文献で報告されている \tilde{D} の大きさは、粉体では 10^{-13} – $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、薄膜では 10^{-14} – $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。この大きな不一致は、第 3 章でも言及したように実験系そのものの不確かさに起因している [108]。電気化学システムは、複数のバルクおよび界面における移動過程 (例えば、電解質中のオーミック抵抗、界面電荷移動抵抗、および副反応 [33, 44, 63, 120]) を含んでいるため解析を困難にしている。NMR [63] や $\mu^+\text{SR}$ [66] によって平均滞在時間 $\bar{\tau}$ を求める手法は行われているが、LCO におけるトレーサー拡散の SIMS の研究は他にない。

本研究では、 c 軸配向した Li_xCoO_2 薄膜における D^* と \tilde{D} の組成依存性を詳細に測定した。第 3 章と同様に室温でも薄膜上のトレーサー拡散測定が可能な「ステップ同位体交換法」を用いた。 Li_xCoO_2 薄膜中の ^6Li 同位体比の時間依存性を測定した。さらに、電気化学的手法を用いて \tilde{D} を求めた。 D^* と \tilde{D} を比較し、熱力学的要因の影響を考慮しながら、 c 軸配向 LCO 薄膜の拡散現象について議論する。

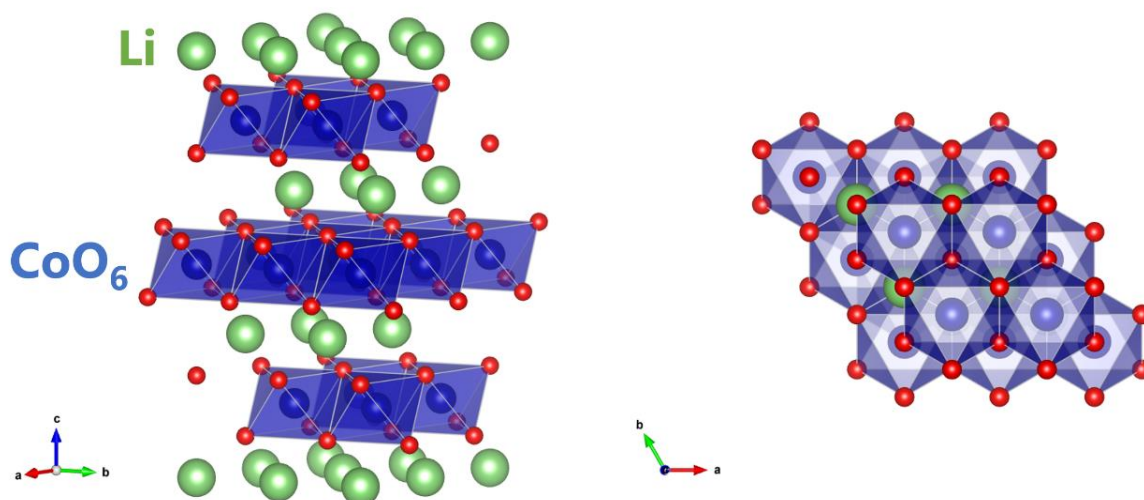


図 4.1 LiCoO_2 の結晶構造. 左は俯瞰図で右は c 軸方向から見た図.

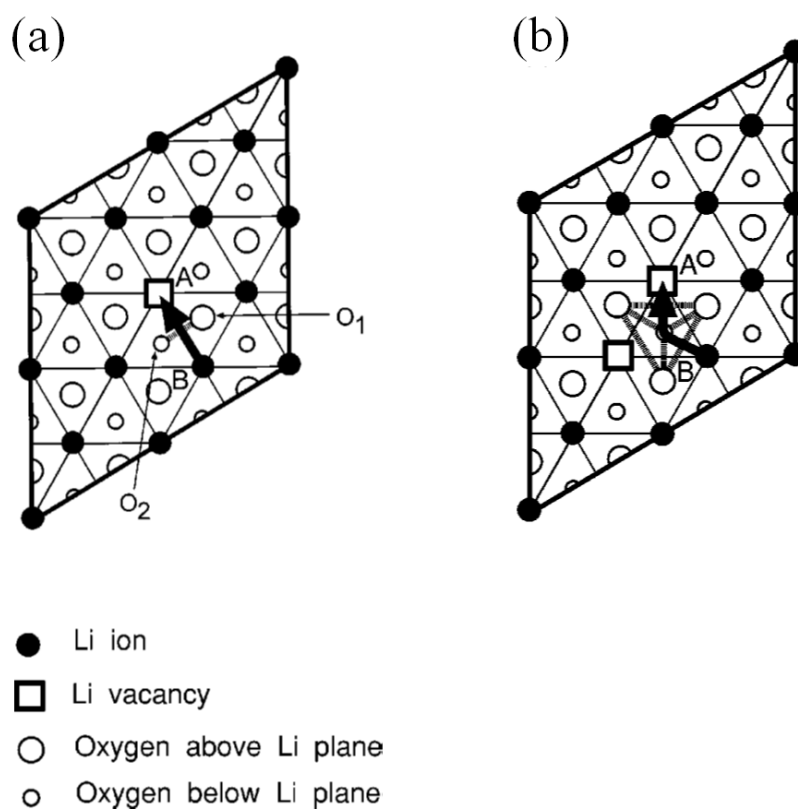


図 4.2 LCO 面内における単空孔拡散経路(a)と複空孔拡散経路(b)[105]

4.2 実験方法

4.2.1 Li_xCoO_2 薄膜の作製

● PLD による LiCoO_2 薄膜の製膜

LCO 薄膜は、PLD によって製膜した。LCO 薄膜は、Pt/Cr コート SiO_2 ガラス基板上に、 $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ ペレット(豊島製作所)をターゲットとして、酸素雰囲気 20 Pa, 基板温度 500°C で製膜した。ArF エキシマレーザー(Coherent 社, COMPexPro205:波長 193 nm)を用い、レーザーの設定はパルスエネルギー200 mJ, 繰り返し周波数 15 Hz, 照射エネルギー密度 2 J cm^{-2} とした。製膜時間は 2.5 h であり、膜厚は表面形状計(小坂研究所, SE3000)で測定した。

LCO 薄膜は、XRD, マイクロラマン分光法, ICP-AES による組成分析により基礎的な特性評価を行った。 Li_xCoO_2 薄膜の XRD パターンは、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折装置(リガク, RINT-2100V)を用いて測定した。2 θ スキャンは、 $2.0^\circ\text{ min}^{-1}$ のスキャン速度で $10\text{--}90^\circ$ の範囲で行った。また、マイクロラマン分光器(東京インスツルメンツ, Nanofinder30)を用いて、 Li_xCoO_2 薄膜のラマンスペクトルを測定した。励起には波長 532 nm の半導体レーザーを用い、出力 2 μW で励起した。得られた LCO 薄膜を王水に溶解し、ICP-AES(Perkin Elmer 社, Optima 3300XL)で組成を Li/Co 比を分析した。薄膜の組成は、 $\text{Co}:\text{Li} = 1 : 1.03 \pm 0.02$ であった。この化学組成は、 LiCoO_2 の化学量論に近いことがわかった。

● 電気化学測定および電気化学的手法による Li 脱離

Li_xCoO_2 薄膜中の Li 組成 x は、三極式ビーカーセルを用いて電気化学的に制御した。対極および参照極として Li 金属を用いた。電解液は $\text{LiClO}_4 / \text{PC } 1\text{ mol L}^{-1}$ (富山薬品工業)を用いた。電気化学的測定は、ポテンショ/ガルバナスタット(Bio-Logic 社, VMP3)を用いて行った。また、PITT 測定も三極式ビーカーセルを用いて行った。印加電位ステップは 10 mV であった。各電位ステップにおける緩和電流の測定時間は 1000 s とした。

● $^6\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ 電解液の作製

第 3 章と同様に同位体イオン交換のために、 $^6\text{LiClO}_4$ を合成した。 HClO_4 水溶液(和光純薬)のを白色の固体が溶解するまで $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (95% ^6Li , 5% ^7Li , Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)に滴下した。得られた $^6\text{LiClO}_4$ 粉末を 200°C で真空乾燥し、PC(キシダ化学)に溶解することで 1 mol L^{-1} の $^6\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ 溶液を得た。

4.2.2 ステップ同位体交換法

膜厚に対して速いトレーサの拡散係数を測定するために、第3章と同様、「ステップアイソトープ交換法」を用いた。図4.3にステップアイソトープ交換法の模式図を示す。薄膜の一部を時間ステップ Δt だけ溶液に浸漬した後ステップ幅 Δx だけさらに沈める。この手順を繰り返し、試料をイオン交換時間の異なる複数の領域に分割した。同位体比である ${}^6\text{Li} / ({}^6\text{Li} + {}^7\text{Li})$ を SIMS ライン分析により決定した。装置は二重集束型 SIMS (CAMECA, IMS 7f) を使用した。一次イオンビームは、電流 1 nA, 電圧 15 keV の Cs^+ イオンを用い、集束イオンビームのスポットサイズは 1 μm であった。ライン分析の点間隔は 100 μm で、分析面積は $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ であった。同位体比は ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の強度の比から求めた。

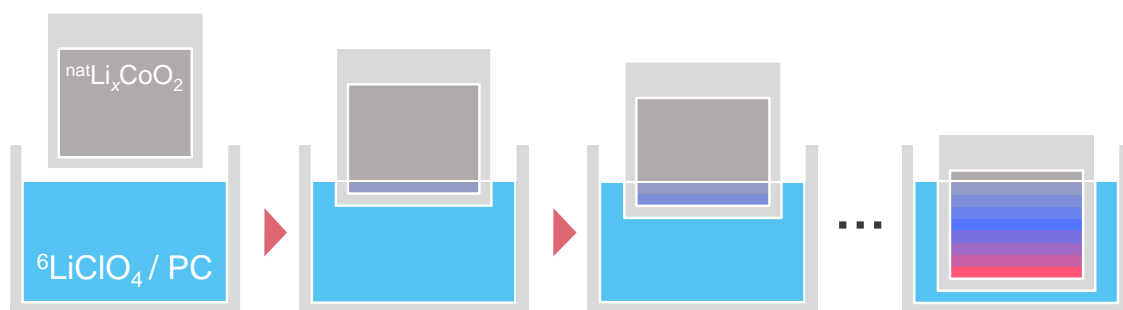


図 4.3 ステップ同位体交換法の模式図

4.2.3 DFT 計算

c 軸方向への拡散経路と粒界や欠陥構造の関係を考察するために、Vienna Ab initio Simulation package (VASP)[121]を用いて DFT 計算を行った。イオンと電子の相互作用は、Projector Augmented Wave (PAW)法を用いて記述し、交換・相関効果は一般化勾配近似 (GGA) によって取り扱った。Li⁺イオンが拡散する際の活性化エネルギーは Nudged Elastic Band (NEB) 法[122, 123]を用いて評価した。Antiphase boundary (APB) のモデル化にはスーパーセル法を用いた。(100)境界は、バルク LCO の $4 \times 4 \times 1$ (4a, 4b, c)スーパーセルでモデル化し、セルの半分 ($2 \times 4 \times 1$) の原子を $[0 \ 0 \ 0.5]$ にシフトさせて境界を作成した。(110)境界は、 $(\mathbf{a} - \mathbf{b}, \mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c})$ を基底ベクトルとする $2 \times 4 \times 1$ スーパーセルでモデル化し、セル ($2 \times 2 \times 1$) の半分の原子を $[0 \ 0 \ 0.5]$ にシフトさせて境界を作成した。ここで、 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} はそれぞれバルク LCO の格子ベクトルである。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 LCO 薄膜の特性評価

図 4.4 に PITT で得られた LCO 薄膜の電気化学的特性を示す. 本研究における LCO 薄膜の特性は先行報告[29, 111]と一致していることがわかった. 各電位ステップにおける移動電荷量 ΔQ を積算することで, 電位一組成プロット(OCV 曲線, 図 4.4a)と微分容量電位曲線($\Delta Q/\Delta V$ 曲線, 図 4.4b)を求めた. $\Delta Q/\Delta V$ 曲線における 3.9 V に大きなピークは 2 つの六方晶相 (H1 と H2) 間の一次相転移に対応する. ~ 4.1 V と ~ 4.2 V で見られる 2 つの小さなピークは $x = 0.5$ 近傍で生じる, 秩序/無秩序転移に対応している[49, 124]. Li_xCoO_2 における相図[124]によると 4.15 V 近傍にある $\Delta Q/\Delta V$ の極小値となる電位が Li 組成 $x = 0.5$ に対応する. したがって文献[124]の相図をもとに $\Delta Q/\Delta V$ の極小値を得た 4.14 V を $x = 0.5$, 3.4 V が $x = 1.0$ に対応するように OCV 曲線(図 4.4a)の正規化を行った[49].

LCO 薄膜の ex-situ XRD パターンを図 4.5a に示す. LCO 薄膜の c 軸方向の配向性を確認することができる高い 003 配向性の XRD パターンが観察された. また電位の増加に伴い, Li_xCoO_2 薄膜の格子定数 c も増加した. この格子定数の変化は図 4.5b に示すように, 文献[124, 125]で報告されているバルク LCO の値とよく一致した.

図 4.6a に Li_xCoO_2 薄膜の ex-situ ラマンスペクトルを示す. LCO のラマン活性モードはそれぞれ, $595\text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$ と $486\text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$ の波数で観測された. 電位が高くなるにつれてラマンピークは低波数側にシフトし, 強度が低下することがわかる. これらの結果は図 4.6b に示すように, 過去における in-situ 及び ex-situ ラマン分光法[111, 126]の報告とよく一致している. また, $520\text{ cm}^{-1}(\text{T}_{2g})$ と $690\text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$ に Co_3O_4 に起因する小さなピークが確認されたが, これは基板の近くに微量の酸化コバルトが生じるためである[111].

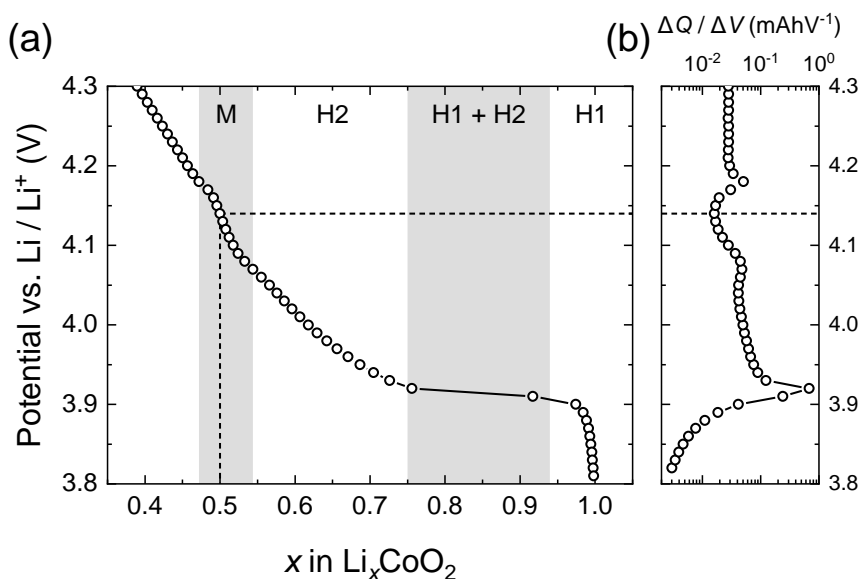


図 4.4 LCO 薄膜における OCV 曲線(a)と $\Delta Q/\Delta V$ 曲線(b)

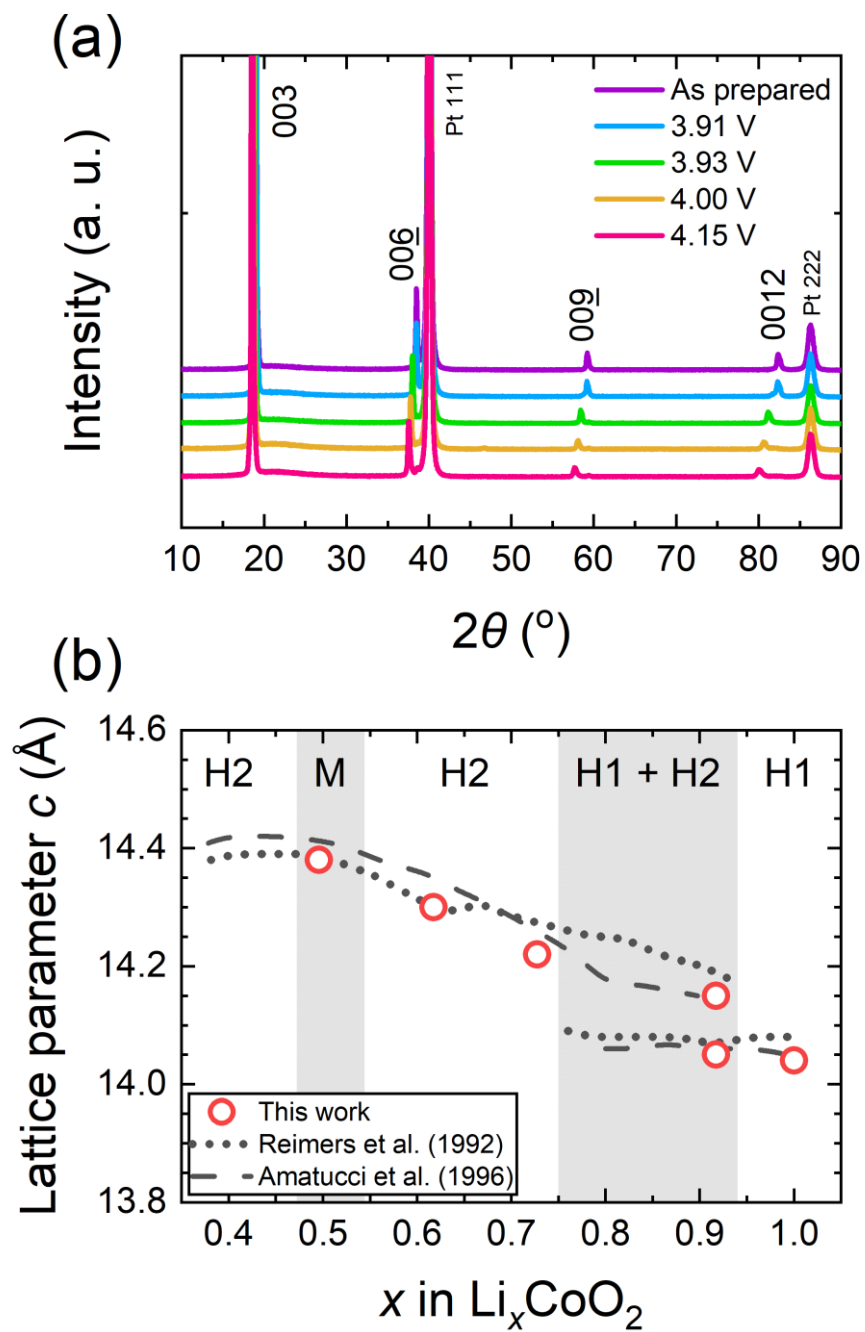


図 4.5 Li_xCoO_2 薄膜における ex-situ XRD(a)と格子定数 c の Li 組成依存性

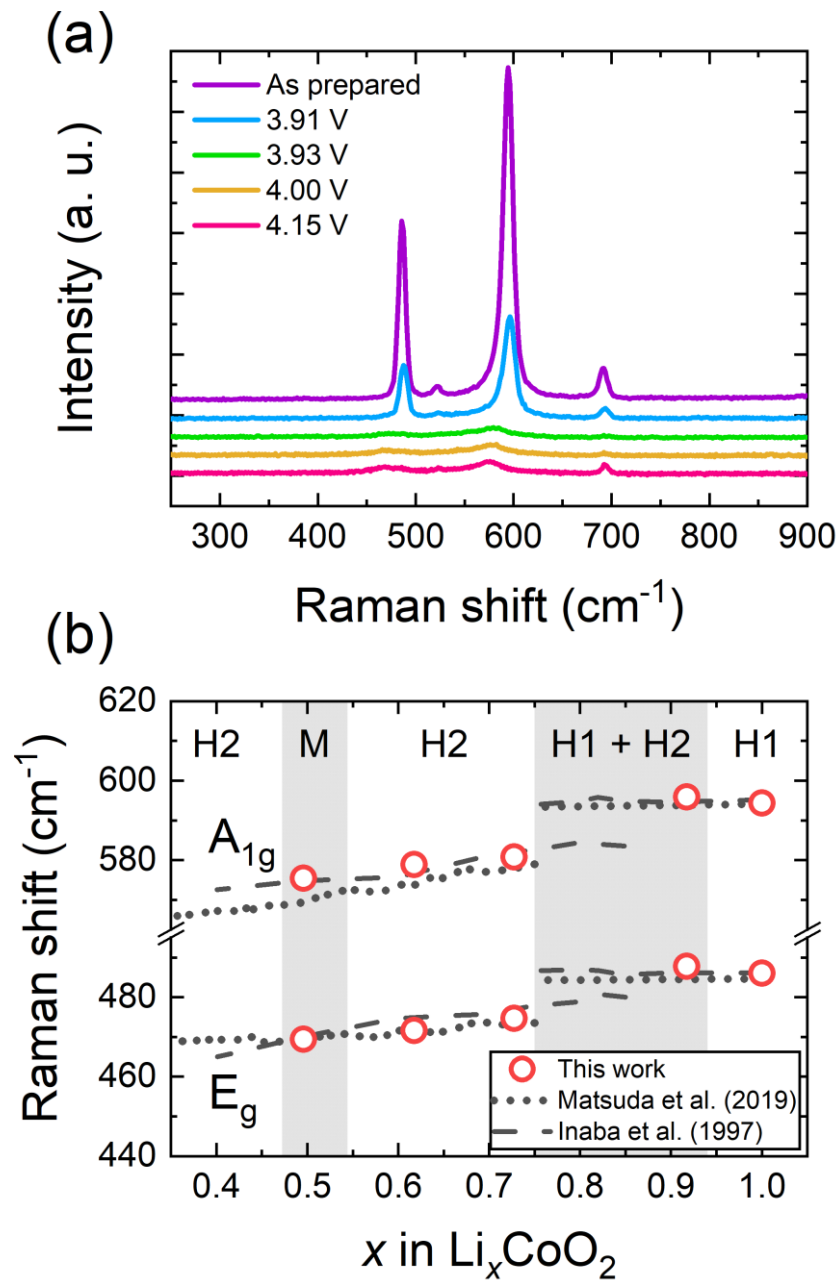


図 4.6 Li_xCoO_2 薄膜における ex-situ ラマン分光(a)とラマンシフトの Li 組成依存性

4.3.2 Li_xCoO_2 薄膜における Li トレーサー拡散係数

● $\text{Li}_x\text{CoO}_2 (0.98 \geq x \geq 0.44)$ におけるステップ同位体交換法

図 4.7a にステップ同位体交換法を行った $\text{Li}_{0.84}\text{CoO}_2$ 薄膜の SIMS ラインプロファイルを示す。 $\text{Li}_{0.84}\text{CoO}_2$ 薄膜は緩和電流が十分に小さく ($< 200 \text{ nA}$) なるまで 3.915 V に維持することで電気化学的に Li を脱離した。Li 組成は OCV 曲線 (図 4.4a) より $x = 0.84$ と求めた。得られた SIMS ラインプロファイルは 0.5 mm 間隔に段階的な ^6Li 同位体比の変化が観察された。各ステップ位置での同位体交換時間間隔 Δt は 360 s に対応している。それぞれの位置からイオン交換時間に換算し図 4.7b を得た。実験データのフィットに拡散律速を仮定した理論曲線式 (3.2) は実験とよく一致しており、Li トレーサー拡散係数は Li 組成 $x = 0.84$ において $D^* = 4.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。

他の Li 組成におけるステップ同位体交換法の結果を図 4.8 に示す。結果は、拡散制御と交換レート制御の両方のケースについて分析された。 $0.98 \geq x \geq 0.44$ の組成において拡散律速の式 (3.2) は結果と良く一致した。決定された D^* をまとめたものを表 4.1 に示す。

ここで、支配的な移動過程を評価するためにパラメータ $\Lambda = aL/D^*$ を推定する。3.3.2 項でも示した通り交換速度 a には交換電流密度 i_{ex} と $i_{\text{ex}} = FaC_{\text{ca}}^{\text{Li}}$ の関係がある。 i_{ex} の値は電荷移動抵抗 r_{ct} から式 (1.26) を用いて求まる。文献 [50] では、Li 組成 $x = 0.6$ (4.0 V) での Li_xCoO_2 薄膜について、 $r_{\text{ct}} = 7\text{--}14 \Omega \text{ cm}^2$ が報告されている。LCO 中の Li モル濃度は化学量論組成において $0.055 \text{ mol cm}^{-3}$ であるため、交換速度 a は $0.6\text{--}1 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ と推定される。膜厚 L を 500 nm 、 D^* を $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とすると $\Lambda = 30\text{--}60$ と計算される。したがって、拡散律速条件 ($\Lambda > 10$) を満たす。

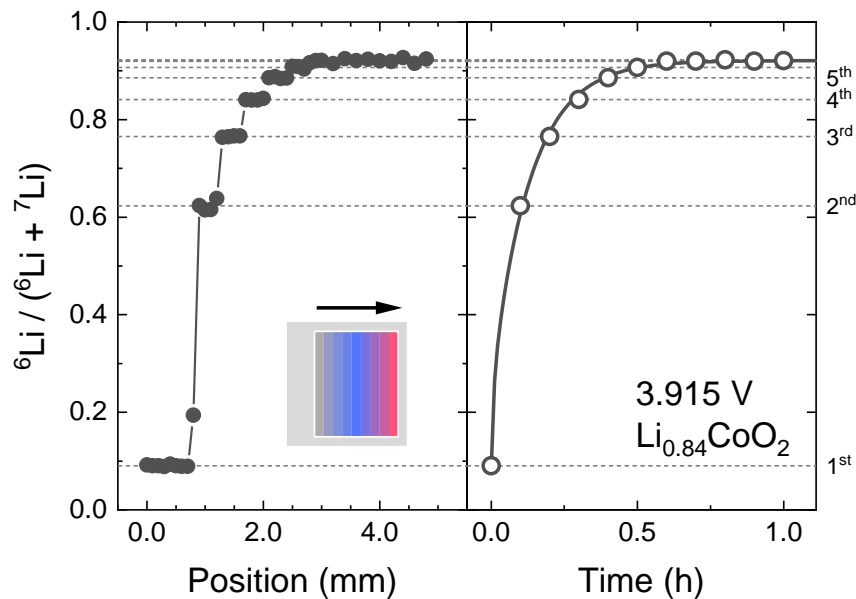


図 4.7 $\text{Li}_{0.84}\text{CoO}_2$ 薄膜におけるステップ同位体交換法の結果。表面上での SIMS ラインプロファイル(a)と ^6Li 同位体比の置換時間依存性(b)。

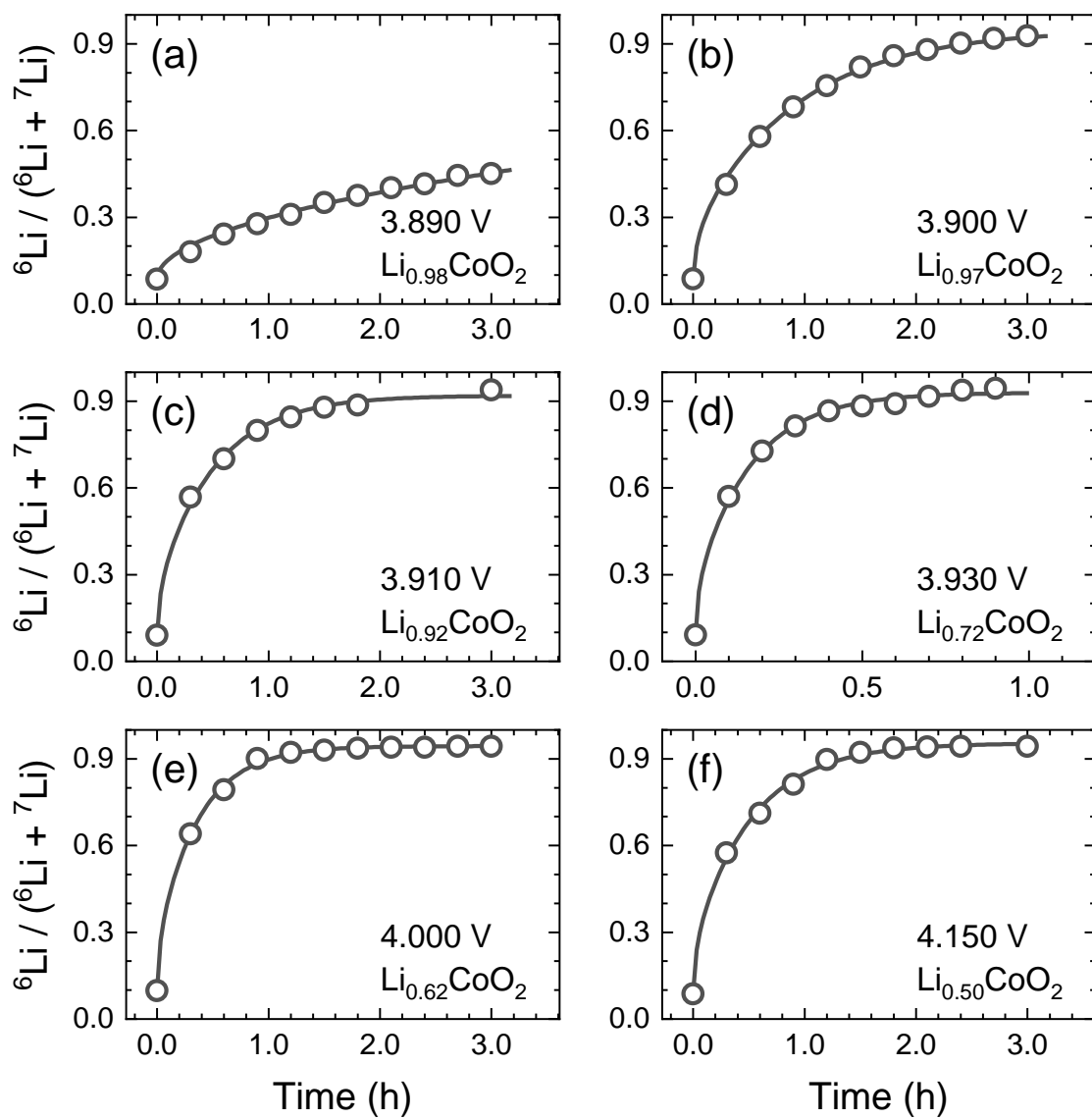


図 4.8 ステップ同位体交換法による Li_xCoO_2 薄膜の ^6Li 同位体比プロファイル.

(a) $x = 0.98$, (b) $x = 0.97$, (c) $x = 0.92$, (d) $x = 0.73$, (e) $x = 0.62$, (f) $x = 0.50$.

表 4.1 ステップ同位体交換法による Li_xCoO_2 薄膜の Li トレーサー拡散係数

Potential (V)	x in Li_xCoO_2	Phase	Thickness (nm)	D^* ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
4.230	0.437	H2	320	7.2×10^{-13}
4.151	0.496	M	690	1.0×10^{-12}
4.050	0.566	H2	430	1.7×10^{-12}
4.002	0.616	H2	690	1.5×10^{-12}
3.970	0.656	H2	280	7.0×10^{-13}
3.931	0.725	H2	290	5.7×10^{-13}
3.930	0.726	H2	660	1.1×10^{-12}
3.915	0.834	H1+H2	420	3.5×10^{-13}
3.915	0.843	H1+H2	240	4.9×10^{-13}
3.910	0.917	H1	560	6.9×10^{-13}
3.905	0.945	H1	460	4.7×10^{-13}
3.905	0.944	H1	470	2.3×10^{-13}
3.900	0.973	H1	460	2.5×10^{-13}
3.890	0.984	H1	350	1.6×10^{-14}

● 化学量論組成近傍における SIMS 深さ分析と D^* の Li 組成依存性

化学量論組成の近傍では、 D^* が著しく小さくなった。したがって 3.3.2 項と同様に深さプロファイル解析を行った。Li_xCoO₂ 薄膜 ($x = 0.995, 0.999$) の SIMS 深さプロファイルを図 4.9 に示す。拡散と交換を考慮した半無限解である式(3.4)を深さプロファイルの解析に使用した。フィッティングの結果得られたパラメータを表 4.2 に示す。

化学量論組成近傍での D^* は 20°C で $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と非常に小さいことがわかった。 D^* の活性化エネルギーは $0.25 \pm 0.1 \text{ eV}$ であった。深さプロファイルのベースラインは天然存在比 (⁶Li:7.5%) よりも大きい。これは粒界拡散、または局所的な配向性の乱れによる ab 面内拡散成分の寄与の可能性を示唆している。

図 4.10 に Li_xCoO₂ 薄膜における D^* の Li 組成依存性を示した。化学量論組成近傍 ($0.94 < x < 1.0$) では LCO においても D^* が $10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ から $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ へと急激に変化した。この挙動は LMO と同様に空孔拡散機構によって説明できる。図 4.10 の破線は、式(3.8)を用いた曲線を示している。ただし $D_0 = \rho d^2 \Gamma$ は定数であると仮定している。注目すべきは、この実験で得られた D^* は c 軸方向の拡散係数を表しており、ab 面内拡散係数よりも低いと予想されることである。実際、NMR[63]及び $\mu^+ \text{SR}$ [66]では、はるかに速い拡散係数が報告されている(2.4.2 項, 2.4.3 項参照)。このような緩和時間測定では速い方の緩和現象が観測される。そのため本研究で得られた D^* と緩和時間によって推定される D^* の差は LCO における拡散の異方性を反映していると考えられる。

表 4.2 Li_xCoO₂ 薄膜 ($x = 0.995, 0.999$) における深さプロファイルのフィッティング結果

Potential (V)	x in Li _x CoO ₂	Temp. (°C)	Diffusion time (h)	D^* ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	a (cm s^{-1})
3.85	0.995	80	18	1.6×10^{-16}	3.3×10^{-11}
3.85	0.995	20	41	3.0×10^{-17}	1.5×10^{-12}
3.80	0.999	80	18	9.7×10^{-17}	3.1×10^{-11}
3.80	0.999	40	22	5.1×10^{-17}	9.8×10^{-12}
3.80	0.999	20	41	3.0×10^{-17}	7.5×10^{-13}

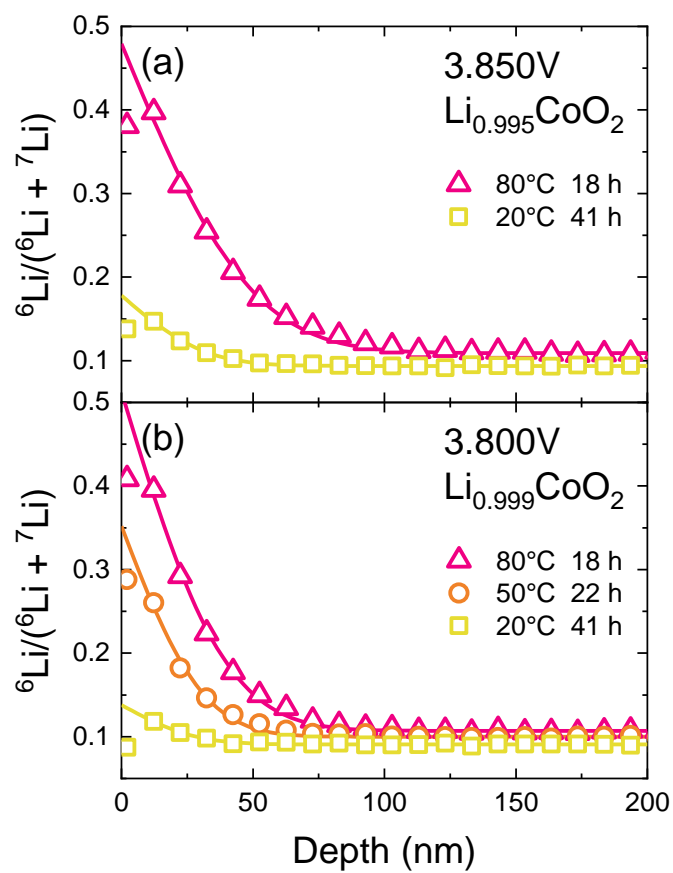


図 4.9 Li_xCoO_2 薄膜 ($x = 0.995, 0.999$) における ^6Li 同位体比の深さプロファイル

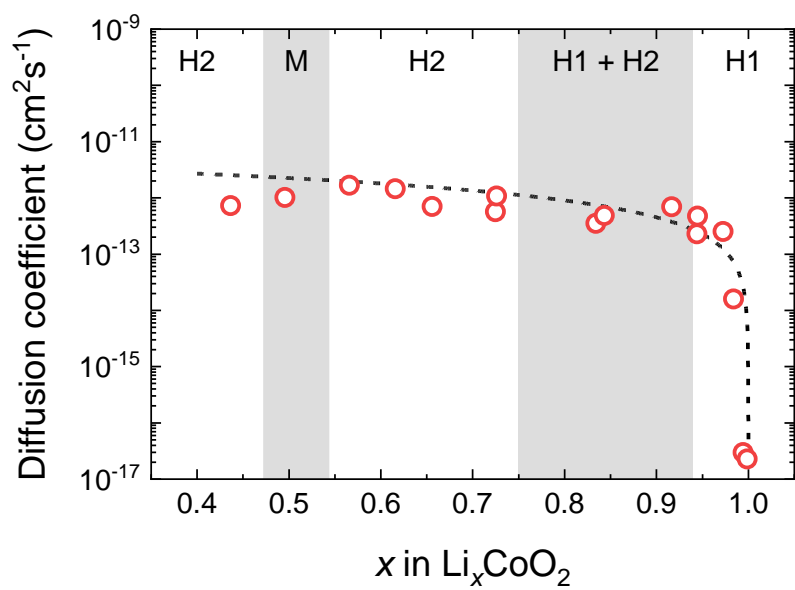


図 4.10 Li_xCoO_2 薄膜における Li トレーサー拡散係数の組成依存性

4.3.3 Li_xCoO_2 薄膜における c 軸方向拡散モデル

層状型の LCO において面内拡散は速いと予想されるが、層を介した拡散は起こりにくい。 CoO_2 層を直接貫通するエネルギー障壁は著しく高い(6.8 eV) [119]. そこで図 4.11 に示すような c 軸方向の Li^+ イオンの拡散モデルを提案する. このモデルでは Li^+ イオンは Antiphase boundary (APB) や CoO_2 層の欠陥を介して拡散できると仮定している. 同じ APB 内における連続的な拡散は, 理想的な APB においては CoO_2 層によって周期的にブロックされるために起きない. 長距離の c 軸方向の拡散のためには, ab 面内拡散を介して APB から別の APB に移動する必要がある. CoO_2 層にアンチサイト欠陥がある場合でも, Li^+ イオンは ab 面内拡散により欠陥から別の欠陥へと移動ができる. その結果 Li^+ イオンは CoO_2 層を通過して c 軸方向に拡散する. ここで欠陥量がわずかであれば Li^+ イオンの拡散経路の長さは c 軸方向の拡散長よりもはるかに長い. したがって面内の拡散係数 $D_{\text{ab}\parallel}^*$ を反映しつつも, 有効な c 軸方向の拡散係数 $D_{\text{c}\parallel}^*$ は小さくなる. このモデルは通常の粒界モデルと異なり, $D_{\text{c}\parallel}^*$ が $D_{\text{ab}\parallel}^*$ に強く依存するため, バルクの空孔濃度に比例することや, 深さ分析で得られた遅い拡散の割には小さい活性化エネルギー (~0.3 eV) を ab 面内の拡散の特性として説明することが可能である.

上記のモデルを検証するために, APB と Li_{Co} 欠陥における Li^+ イオンの移動の活性化エネルギーを DFT 計算で評価した. まず計算モデルの妥当性を確認するために ab 面内の拡散における活性化エネルギーを計算した. その結果, 単空孔モデルでは 0.7 eV (図 4.12), 複空孔モデルでは 0.3 eV (図 4.13) であった. この結果は, 過去の報告 [71, 105] とよく一致している.

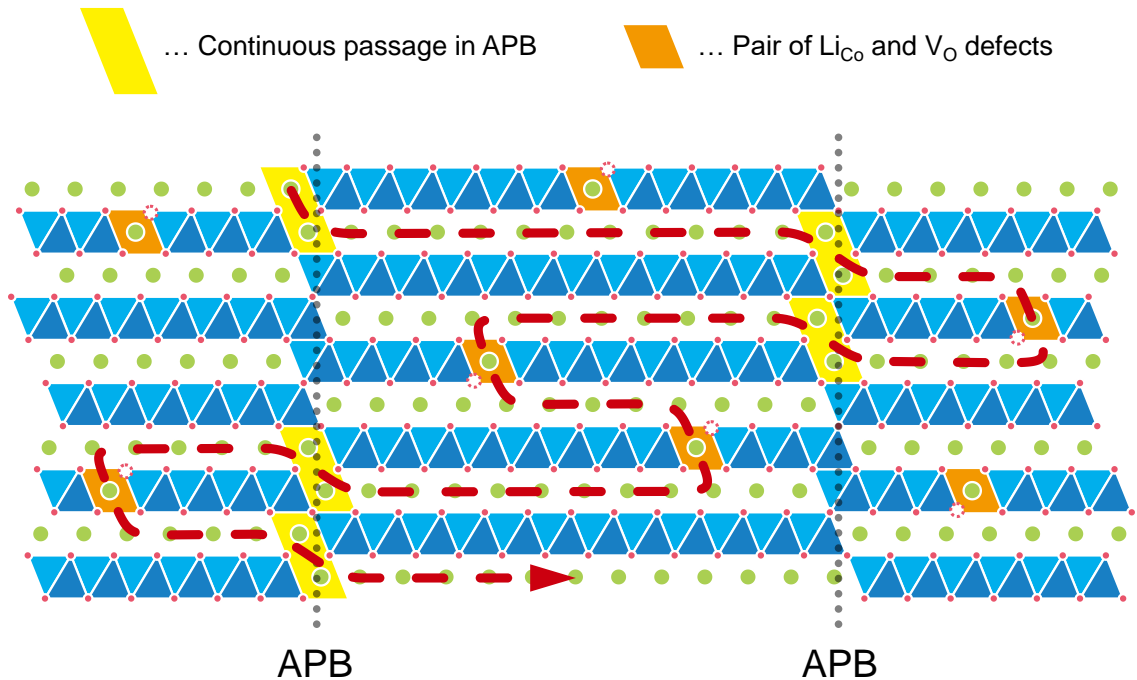


図 4.11 LCO 薄膜における c 軸拡散モデルの模式図

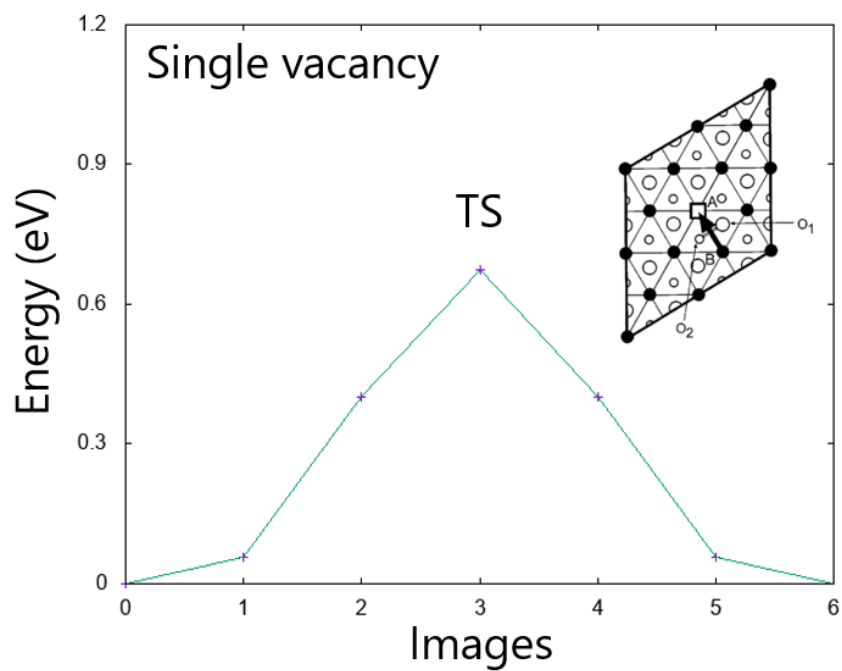


図 4.12 NEB 法で求めた LCO の ab 面内における単空孔機構の Li⁺イオンの移動に伴うエネルギーの変化

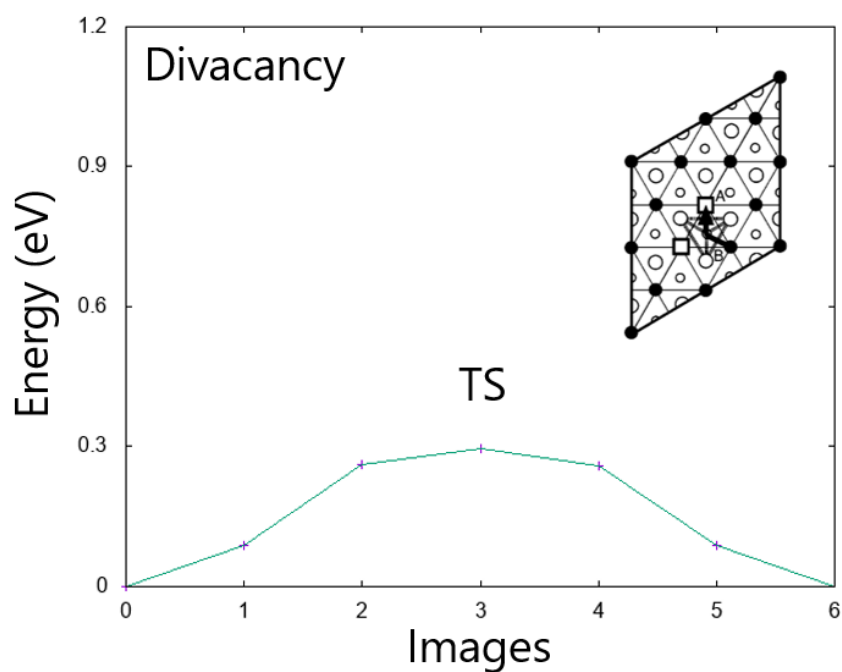


図 4.13 NEB 法で求めた LCO の ab 面内における複空孔機構の Li⁺イオンの移動に伴うエネルギーの変化

次に APB を通る拡散を計算した. APB 構造は $[001]$ 方向に沿って $1/2$ 単位セル分のズレを持つ積層断層として理解できる. 図 4.14 は (100) 境界の模式図である. 計算の結果, (100) 境界と (110) 境界は, それぞれ $0.08 \text{ eV } \text{\AA}^{-2}$, $0.05 \text{ eV } \text{\AA}^{-2}$ という低い形成エネルギーで安定していることがわかった. これは文献[119]の結果と一致する. (100) 境界の連続的な下向きの拡散経路は単空孔モデルでは 0.9 eV (図 4.15), 複空孔モデルでは 0.6 eV (図 4.16) と比較的低いエネルギー障壁を示した. ただし, (100) 境界での拡散は境界に周期的に現れる CoO_2 ブロックによって中断されることに注意すべきである. (110) 境界の移動エネルギー障壁は単空孔モデルで 0.9 eV であった. (110) 境界においては有効な空孔対を形成ができないため, 複空孔機構が機能しない[99].

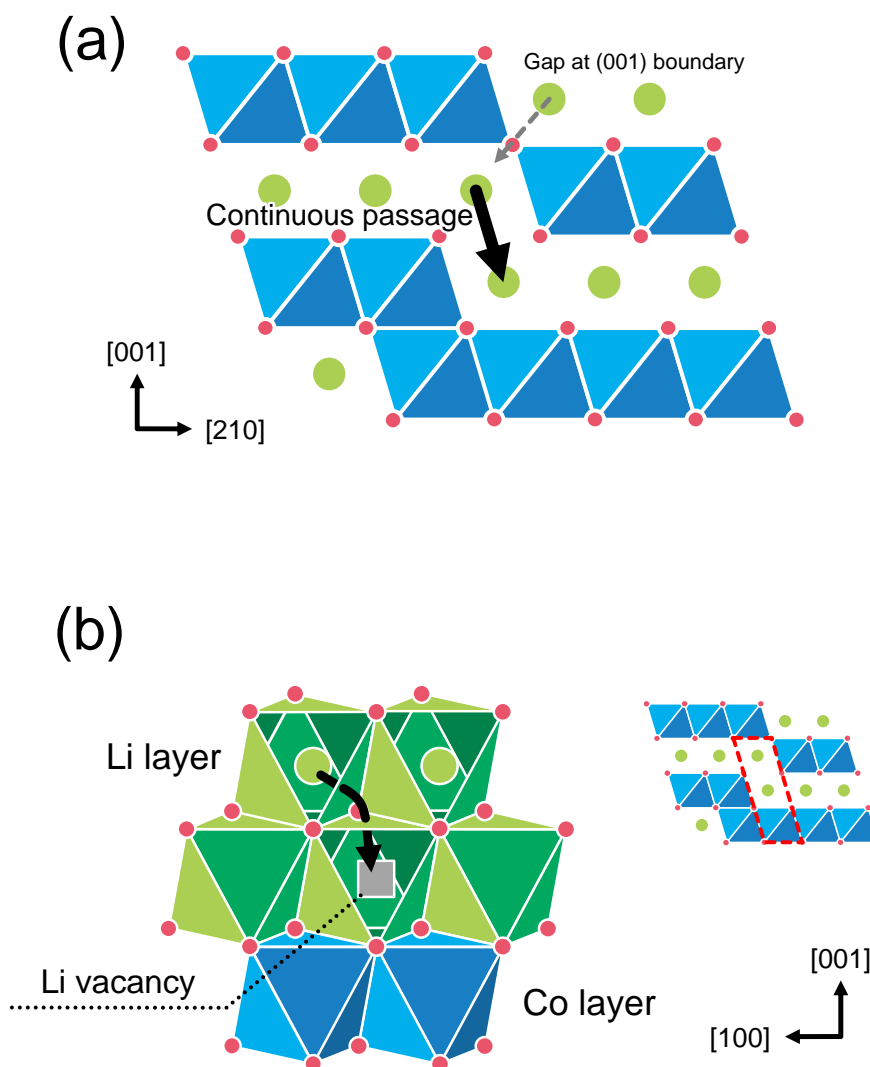


図 4.14 (100) 境界-APB の模式図. $[100]$ 方向から見た図(a)と $[210]$ 方向から見た図.

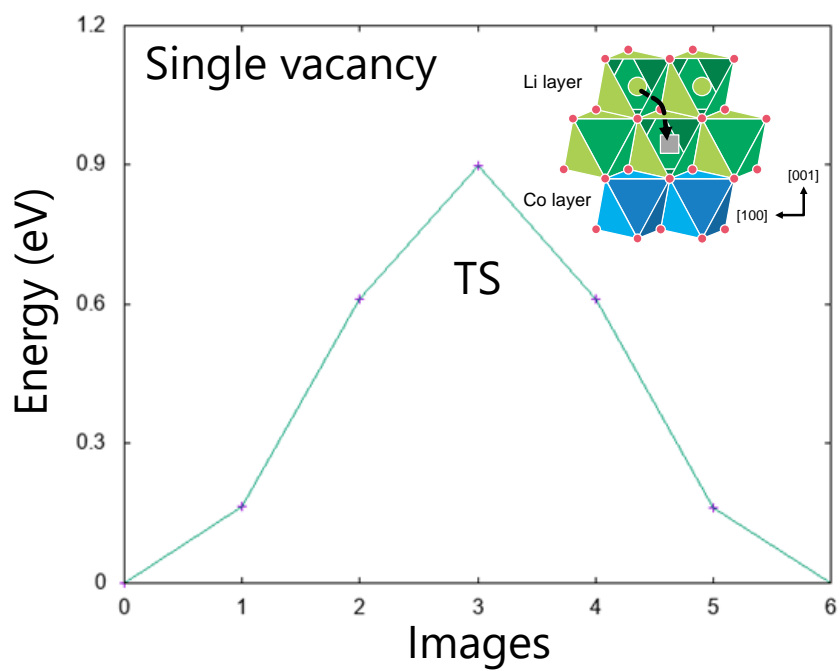


図 4.15 NEB 法で求めた(100)境界-APB における単空孔機構の Li^+ イオンの移動に伴うエネルギーの変化

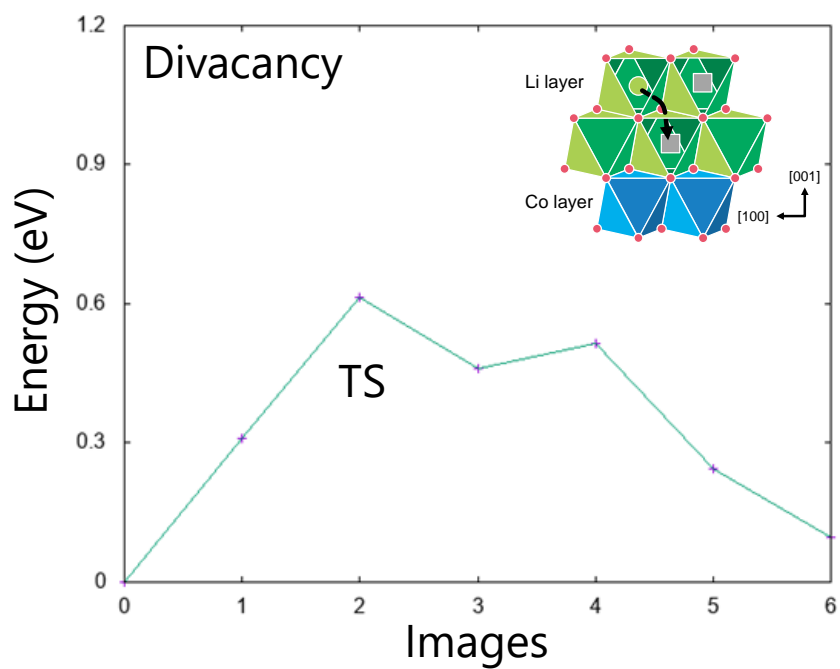


図 4.16 NEB 法で求めた(100)境界-APB における複空孔機構の Li^+ イオンの移動に伴うエネルギーの変化

最後に CoO_2 層の欠陥を介した拡散を計算した。欠陥モデルは, Levasseur によって提案された欠陥構造を参考にした[127]。リチウム過剰 LCO において, 過剰の Li^+ イオンが Co^{3+} イオン (アンチサイト欠陥, Li_{Co}) に置き換わり, 電荷補償のために酸素空孔 (V_{O}) ができるというものである。図 4.17 は CoO_2 層の Li_{Co} 欠陥と V_{O} 欠陥のペアを模式的に示している。計算されたエネルギー障壁は V_{O} 欠陥側 (V_{O} side) とその反対側 (non- V_{O} side) をそれぞれ評価した (図 4.18, 図 4.19)。 V_{O} side と non- V_{O} side のうち障壁が大きい方を採用すると単空孔モデルでは 1.0 eV, 複空孔モデルでは 0.5 eV, 三重空孔モデルでは 0.4 eV となった。 $\text{Li}_{\text{Co}}\text{-V}_{\text{O}}$ 欠陥対は, Li^+ イオンが CoO_2 層を横切るためのエネルギー障壁を急激に減少させることを示している。

DFT 計算の結果, Li^+ イオンはこれらの欠陥を介して CoO_2 層を貫通することができることがわかった。しかし欠陥の数が少ないため, CoO_2 層を横切れる確率は低い。そのため Li^+ イオンはより長い距離を面内拡散することとなり, 結果として拡散係数が小さくなる。これらのモデルは, トレーサー拡散実験で得られた c 軸方向の D^* の値をよく説明している。

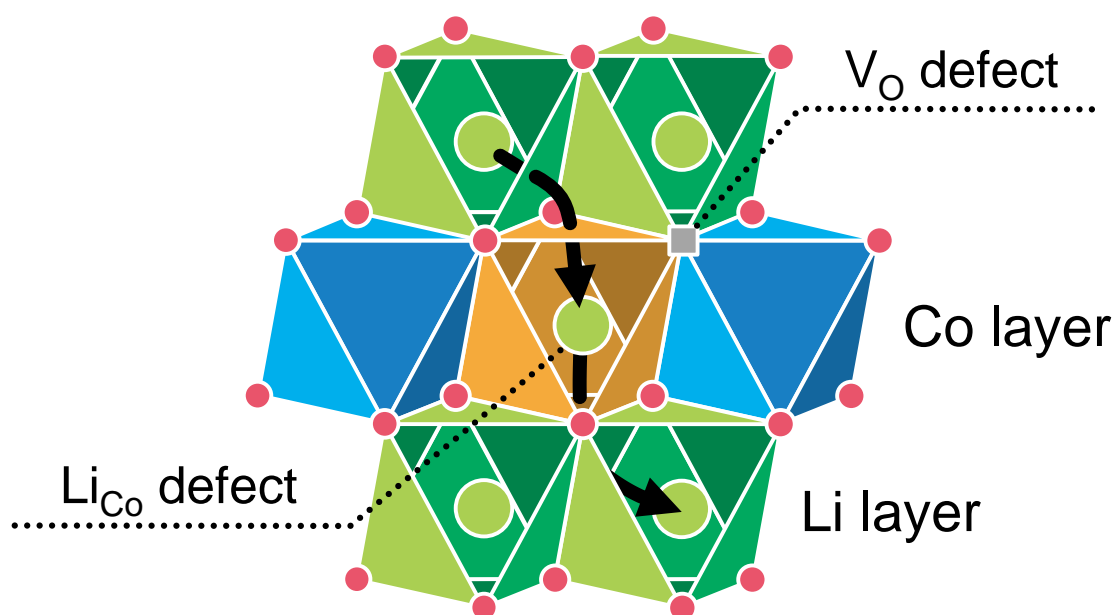


図 4.17 Co_{Li} 欠陥と V_{O} 欠陥のペアの模式図

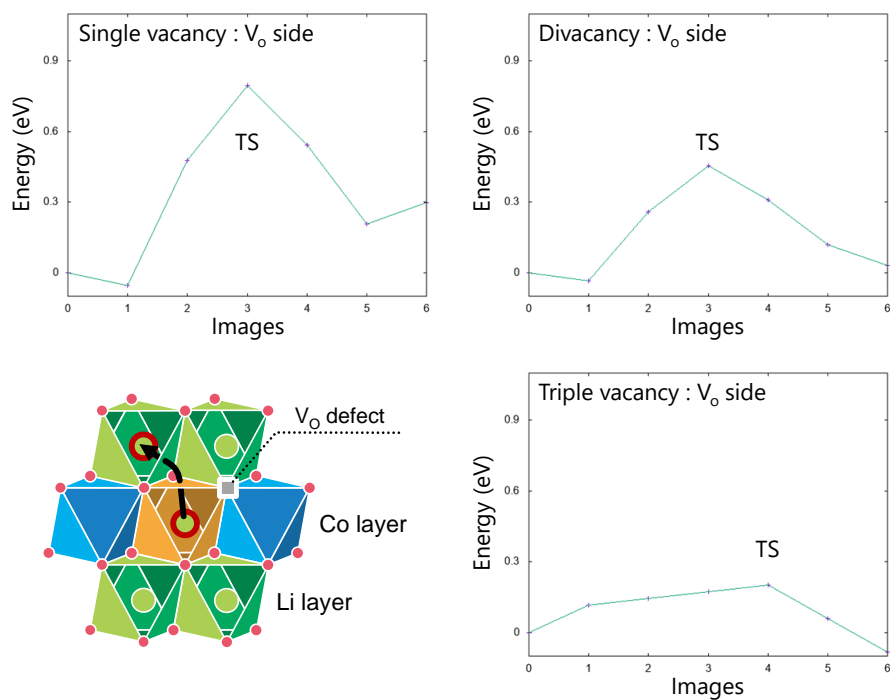


図 4.18 NEB 法で求めた CoLi-V_O 欠陥対における V_O side の Li^+ イオンの移動に伴うエネルギーの変化

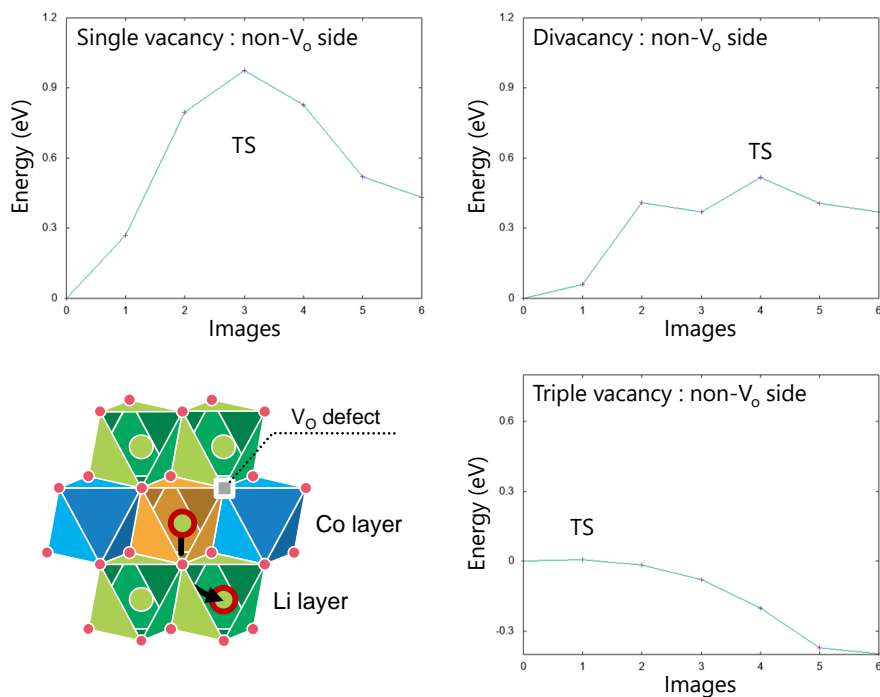


図 4.19 NEB 法で求めた CoLi-V_O 欠陥対における non- V_O side の Li^+ イオンの移動に伴うエネルギーの変化

4.3.4 トレーサー拡散係数と化学拡散係数の比較

PITT により得られた Li_xCoO_2 薄膜の化学拡散係数 \tilde{D} を図 4.20b に示す. \tilde{D} の振る舞いは先行研究[29, 49]とよく一致した. 二相共存領域では, 理想的には正味の化学ポテンシャルの変化がないため PITT による \tilde{D} の測定が困難である. \tilde{D} の組成依存性は D^* の組成依存性と比較すると, 以下点で異なっている. (1)化学量論組成($x = 1$)付近における \tilde{D} の減少が小さい点. (2)M 相 ($x = 0.5$)で最大値を示す点. (3) \tilde{D} の値は $x = 0.53, 0.48$ で極小値をとる点. (3)に関しては $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 付近での秩序/無秩序転移に関連していることが知られている[49].

Li_xCoO_2 薄膜における熱力学因子 Θ の組成依存性を図 4.20a に示す. Θ は式(2.5), (3.10)より OCV 曲線の傾きが大きいところで大きくなる. 化学量論組成近傍では, 10^3 まで増大する. したがって化学量論組成付近では \tilde{D} が易動度に対して相対的に大きく増大することがわかる. 理想的なインターカレーション化合物 (すなわち, 非相互作用粒子による格子ガスモデル [128]) のエントロピー項により $\Theta = 1/(1 - x)$ となる[23, 128]. したがって, 化学量論組成近傍において Θ が大きいことは合理的である. H1 相において \tilde{D} が一定の値をとるのは, 熱力学的因子と空孔ブロッキング因子が相殺されることに起因する.

式(2.5), (3.10)を用いて PITT から得られた D_σ の組成依存性と, SIMS 実験から得られた D^* の組成依存性を図 4.21 に示す. D^* と D_σ の値は $0.45 < x < 1.0$ の組成範囲でよく一致している. また D_σ の組成依存性は, 破線で示された空孔拡散機構における組成依存性の式(3.8)と一致している. Li_xCoO_2 の c 軸方向の拡散係数においては $D_\sigma \cong D^*$ が明確に示された.

最後に, 電気化学的方法で得られた表 2.1 の報告された \tilde{D} の大きな不一致について論じる. これには主に 2 つの理由がある. (1)表面交換速度の影響, および(2)LCO における拡散係数特性の異方性の影響である. 界面抵抗が大きすぎると 2.4.1 項で述べたように PITT 測定における $I-t$ 曲線は式(2.33)のように指数関数的に減衰し, 拡散制御された場合の長時間領域の式(2.32)と区別がつかなくなる. その結果, 見かけ上の拡散係数が小さくなることがわかった. また, かなり速い拡散も測定が困難である. L を $1 \mu\text{m}$, a を $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ と仮定すると, $\Lambda > 10$ の条件を満たすためには, $D < 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ でなければならない. より速い拡散係数を測定するためには, L をさらに大きくする必要がある. もう一つの理由は, LCO における拡散の異方性である. 粉末試料 (10^{-10} – $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) で報告されている \tilde{D} は c 軸配向薄膜 (10^{-14} – $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) よりも数桁高い値である. これは ab 面内拡散の影響であると思われる. また粉末電極の場合においては, 溶液の浸漬により拡散長が誤認されることもあり, この場合も \tilde{D} が過大評価される.

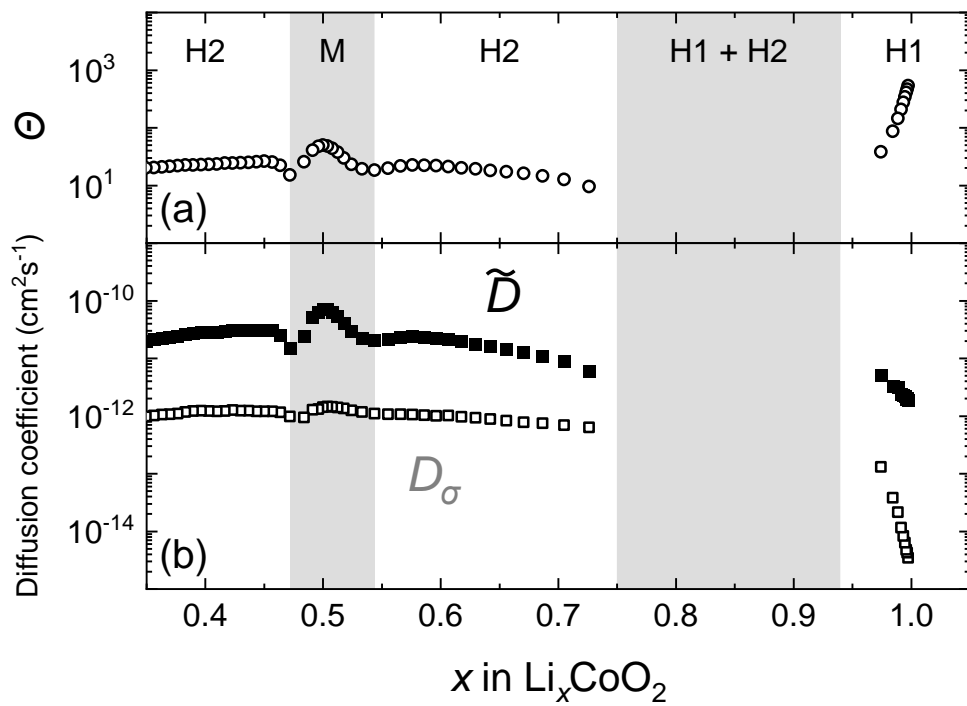


図 4.20 Li_xCoO_2 薄膜における熱力学因子(a)と化学拡散係数, 伝導度拡散係数の Li 組成依存性

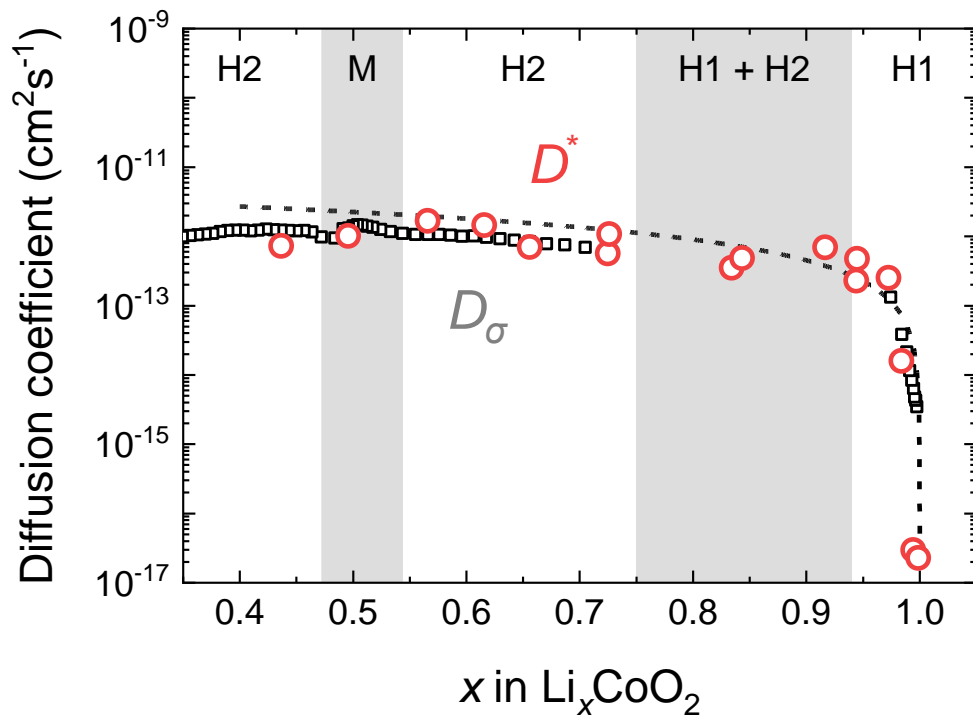


図 4.21 Li_xCoO_2 薄膜におけるトレーサー拡散係数と伝導度拡散係数の Li 組成依存性

4.4 まとめ

c 軸配向した Li_xCoO_2 薄膜のトレーサー拡散係数 D^* を SIMS と組み合わせたステップ同位体交換法により測定した。化学量論組成近傍では同位体置換の深さ分析により、リチウムイオン電池の正極材料におけるトレーサー拡散と界面交換速度を測定することができた。c 軸方向の D^* は c 軸配向した Li_xCoO_2 薄膜 ($0.4 < x < 1.0$) で 10^{-17} – $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲であった。DFT 計算により、APB や CoO_2 層における欠陥を介した Li^+ イオンの拡散障壁は低いことが示された。 Li^+ イオンの c 軸方向の拡散は LCO 薄膜中のこれらの欠陥を介して、層から別の層へと拡散する。 D^* の組成依存性は空孔拡散機構によって説明された。PITT 測定で得られた伝導度拡散係数 D_σ は広い範囲の組成にわたって D^* とよく一致することがわかった。

第5章 単結晶 Li_xCoO_2 における拡散係数測定

5.1 緒言

第3章, 第4章では LMO 薄膜と LCO 薄膜にステップ同位体交換法を用いることでトレーサー拡散係数を得ることができた. ただし LCO 薄膜においては c 軸方向における拡散であった. LCO において結晶構造の異方性より ab 面内の拡散が速いことが指摘されている[71, 105]. 実際に異方性による電気化学特性の違いはエピタキシャル配向膜を用いた実験が報告されている[129, 130]. しかし, 直接的に ab 面内の拡散係数を示すことで高速拡散が実現されていることを報告した例は存在しない.

第一原理計算での報告や NMR, $\mu^+\text{SR}$ による緩和時間の結果から LCO の ab 面内拡散は $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と推定できる. また, 一般的な電解質における交換速度 a の大きさは $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ であった. これらの値から $\Lambda = aL/D > 10$ となるようなサンプルサイズ L を求めると $100 \mu\text{m}$ 以上という計算となる. 配向性の制御が行いやすい薄膜試料はせいぜい $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度が限度あり, バルク電池においても一次粒子の大きさは $\sim 10 \mu\text{m}$ である. したがって従来の測定法で ab 面内拡散を正しく評価することは非常に困難であったことがわかる. パラメータ Λ を大きくするためには 2 つのアプローチがある. 一つ目は単純に拡散長をとらえられる程度に試料を極力大きくすること. 二つ目は交換速度を相対的に大きくすることである.

本研究ではまず一つ目のアプローチとして単結晶試料を用いた. リチウムイオン電池材料における単結晶育成は Li の飛びやすさから大型の結晶育成が困難であったが, 近年, 育成技術の進歩と成熟によりいくつかの材料系でフローティングゾーン法 (FZ 法) による大型単結晶の育成が実現されている[131, 132]. LCO に関しても中村によって成功している[133].

さらに二つ目におけるアプローチとして同位体置換に使用する電解液に水溶液系を用いた. 通常, 市販されているリチウムイオン電池には有機系の電解質が使用されている. 水溶液系が好まれない主な理由は動作電位に対する電位窓の狭さによるものである. 交換速度においては通常の有機系の電解質より 1 桁大きい(図 5.2)と報告されている[134].

本研究は FZ 法で作成された大型単結晶(図 5.1)を用いて, ^6Li 水溶液による同位体置換を行い, ab 面内の高速拡散を測定した. また, LCO 単結晶の電気化学的特性の評価も行った.

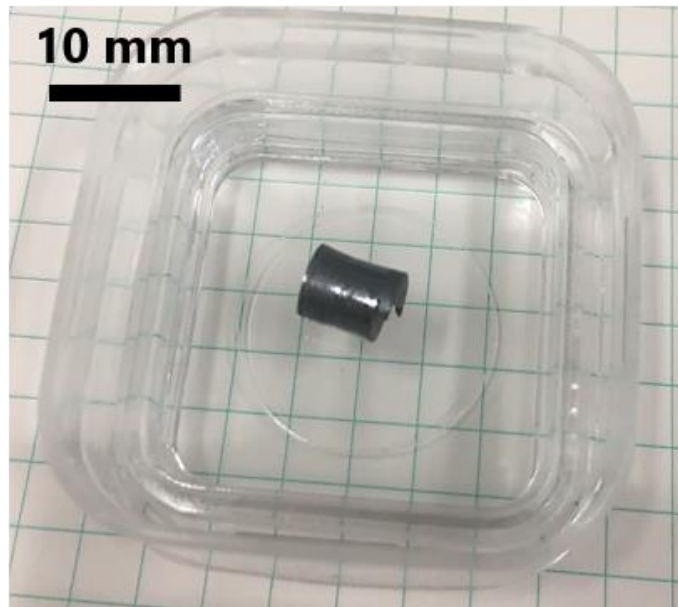


図 5.1 FZ 法で作製された LCO 単結晶のインゴット

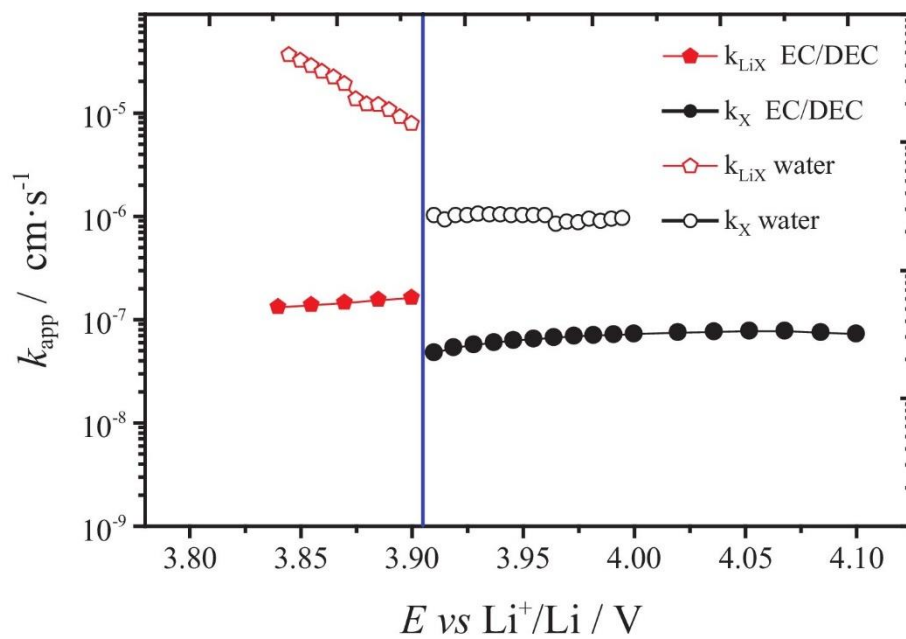


図 5.2 0.5 M Li_2SO_4 水溶液と 1 M LiPF_6 EC/DMC における交換速度 k の電位依存性[134]

5.2 実験方法

5.2.1 電気化学測定と電気化学的 Li 脱離

FZ 法 LCO 単結晶のインゴット(OXIDE)は低速精密切断機(BUEHLER 社, アイソメット LS)を用いて $\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに切断し, 拡散測定に用いるのは $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さまで手研磨を行った. 電気化学測定用試料は小型研磨機(池上精機, ISPP-1000)を用いて $\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さまで研磨を行った. 各過程における掘削液, 研磨液には蒸留水を使用した.

電気化学測定のためにデンカブラックとポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比 1 : 1 で混合し, N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶かして Pt/Cr/SiO₂ 基板へ固定する接着用ペーストとして使用した. 固定後に試料は 80°C で真空乾燥を 2 h 行った. 固定は LCO における積層構造が垂直に立つように, すなわち c 軸が基板と平行になるように固定した. LCO 単結晶の積層面同士の機械的強度は比較的もろく, ハンドリングの際に部分的に剥離する. その面を c 軸に垂直な面とし, その面が立つようにした(図 5.3).

Li_xCoO₂ 単結晶中の Li 組成 x は, 三極式ビーカーセルを用いて電気化学的に制御した. 対極および参照極として Li 金属を用いた. 電解液は LiClO₄ / PC 1 mol L⁻¹(富山薬品工業)を用いた. 電気化学的測定は, ポテンショ／ガルバノスタット(Bio-Logic 社, VMP3)を用いて行った. 電気化学測定として定電充放電試験, 交流インピーダンス測定(EIS), PITT 測定を行った. 使用したセルは同様の三極式ビーカーセルを用いて行った. PITT は印加電位ステップ 10 mV, 各電位ステップにおける緩和電流の測定時間 4000 s とした.

5.2.2 同位体トレーサー測定

充電した試料は一度解体して DMC で洗浄した. 洗浄後同位体置換を行った. 同位体置換のために ⁶LiCO₃(95% ⁶Li, 5% ⁷Li, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)と HNO₃ 水溶液(和光純薬)で遊離反応を行い, ⁶LiNO₃ 水溶液を作製した. 同位体置換後は ToF-SIMS (IONTOF 社, TOF.SIMS5)を用いて測定した. サンプルホルダーは温度可変式の使用し, 測定時は 120°C 以下にした. 一次イオンビームは, Bi₃⁺⁺を使用し, スパッタビームは Cs⁺イオンを用いた. ライン分析の点間隔は 80 μm で, 分析面積は 50 × 50 μm^2 であった. 同位体比は ⁶Li と ⁷Li の強度の比から求めた. ライン分析後, 温度依存性を測定するためチャンバー内で 120°C に昇温し, 3 h アニーリングした. その後サンプル温度を-120°C 以下まで冷やした.

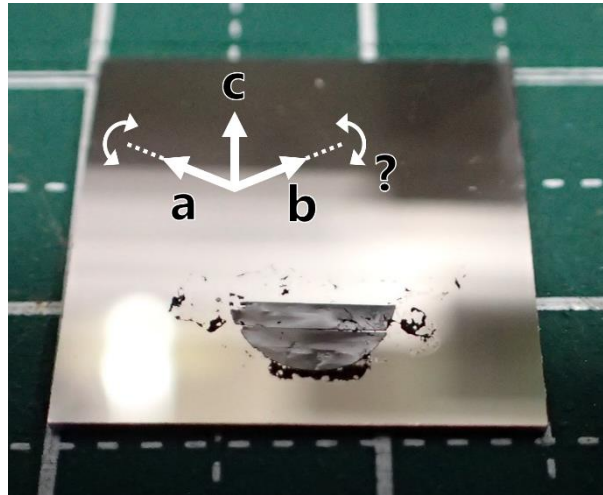


図 5.3 電気化学測定用に Pt/Cr/SiO₂ 基板に固定した LCO 単結晶.
破断面より画面手前から奥の向きが c 軸と平行になる.

試料一部分を⁶Li電解液に浸漬

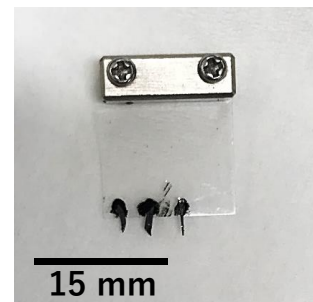
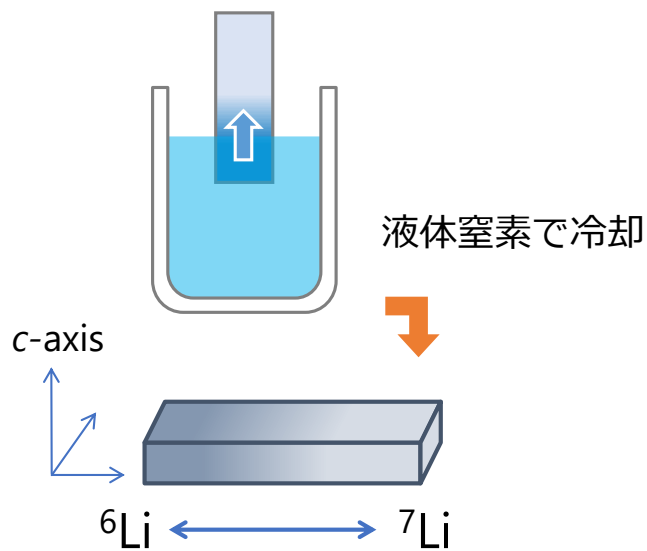


図 5.4 置換法の模式図(左)と実際の試料の様子(右)

5.3 実験結果と考察

5.3.1 LCO 単結晶の電気化学特性

図 5.5 に LCO 単結晶の定電流充放電試験の結果を示す。充電、放電ともに $10\ \mu\text{A}$ ($0.11\ \text{mA cm}^{-2}$) で行い、電位範囲は $3.0\text{--}4.1\ \text{V}$ で行った。動作電位はおよそ $3.9\ \text{V}$ であり、これは一般的な LCO の動作電位に対応する。図 5.6 にサイクル毎の容量の変化、図 5.7 に 20 サイクルまでの微分容量曲線を示す。1 サイクル目に非常に大きな界面抵抗があるようだが、充放電繰り返すことで改善していくことがわかる。その後は比較的良好なサイクル特性を示している。

つぎに 1 サイクル目の充放電における EIS の結果を Nyquist 線図(図 5.8)と Bode 線図(図 5.9)として示す。大きく分けて 2 つの半円を確認できた。1 つ目の半円は電位の変化に対してほとんど変化がないところから電解液の Li^+ イオン伝導度に対応する成分であることがわかる。したがって、2 つ目の電位に対して強く依存している成分を電解液—正極界面における電荷移動抵抗と帰属した得られた電荷移動抵抗 r_{ct} と交換電流密度 i_{ex} を図 5.10 と表 5.1, 表 5.2 に示す。ただし、電極面積は $0.077\ \text{cm}^2$ であった。充電時 $3.8\ \text{V}$ は測定していた周波数範囲 ($10^6\text{--}10^{-2}\ \text{Hz}$) では収まらなかったために値が定まらなかった。 $4.0\ \text{V}$ で $r_{\text{ct}} \cong 30\ \Omega\ \text{cm}^2$ であり、文献 [50] と比較すると 2 倍程度とやや大きい電荷移動抵抗となっている。この結果は充放電試験のときに確認された 1 サイクル目に特に顕著であった大きな界面抵抗と対応する。

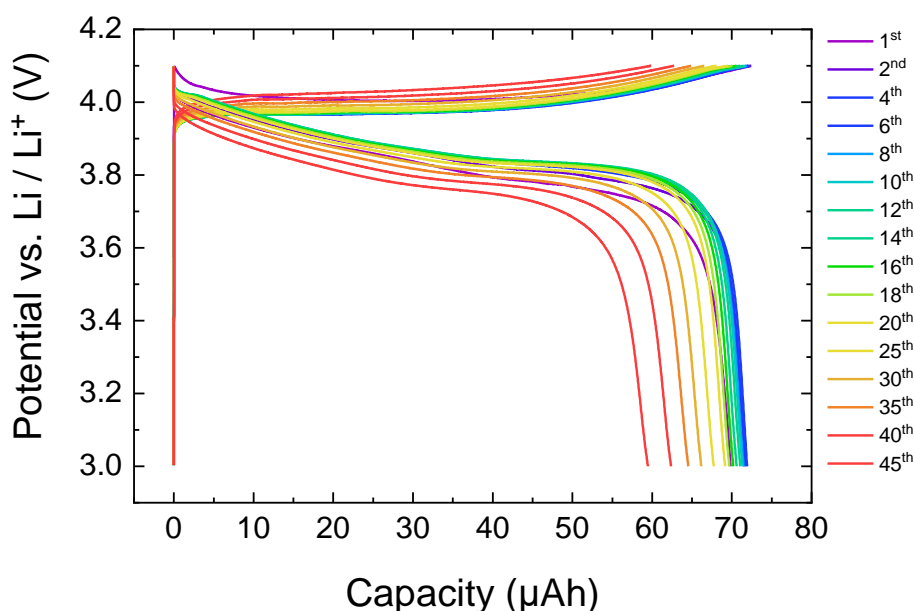


図 5.5 定電流充放電試験による容量—電位曲線

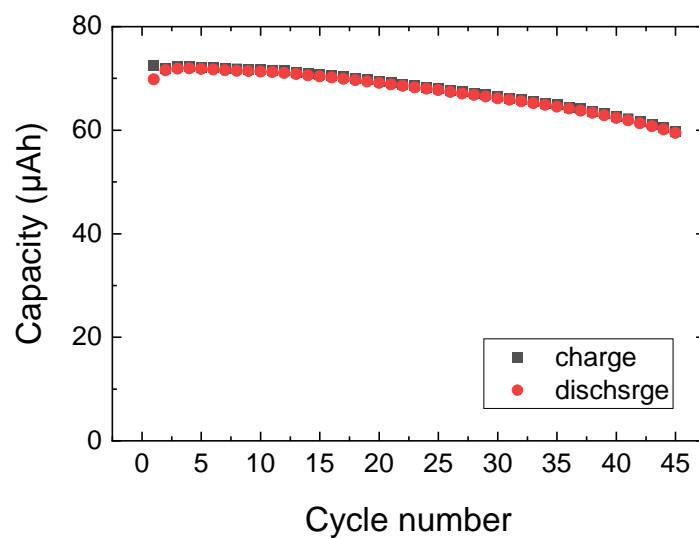


図 5.6 定電流充放電試験によるサイクル特性

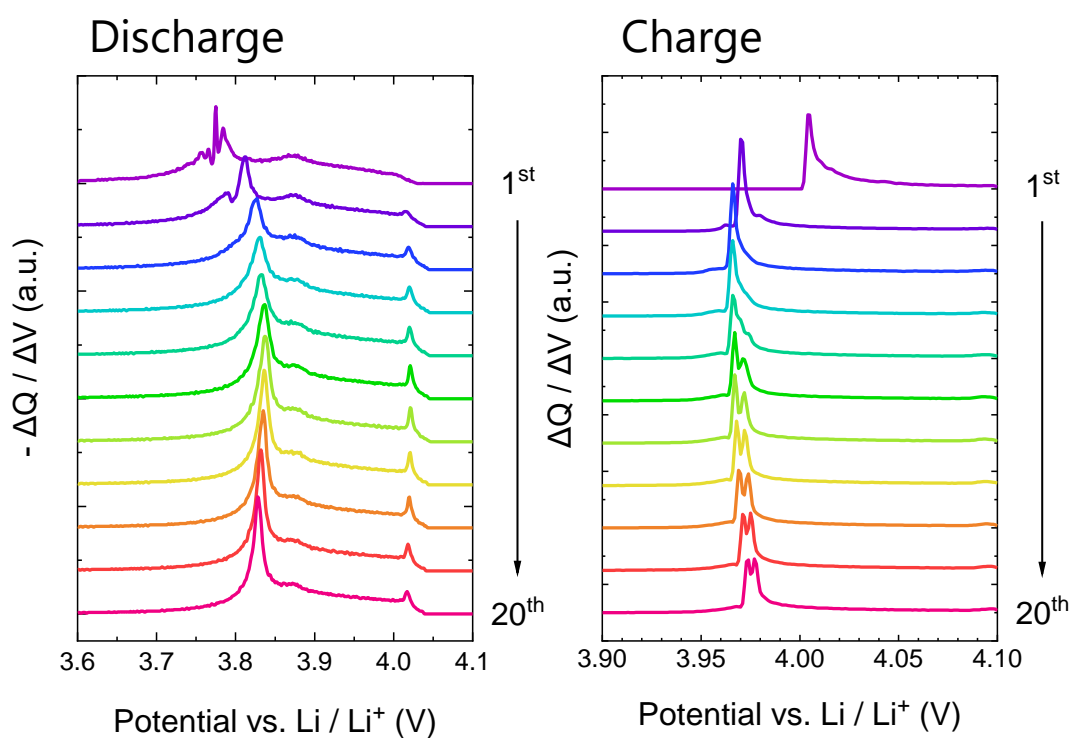


図 5.7 定電流充放電試験による微分容量曲線(左:放電時, 右:充電時)

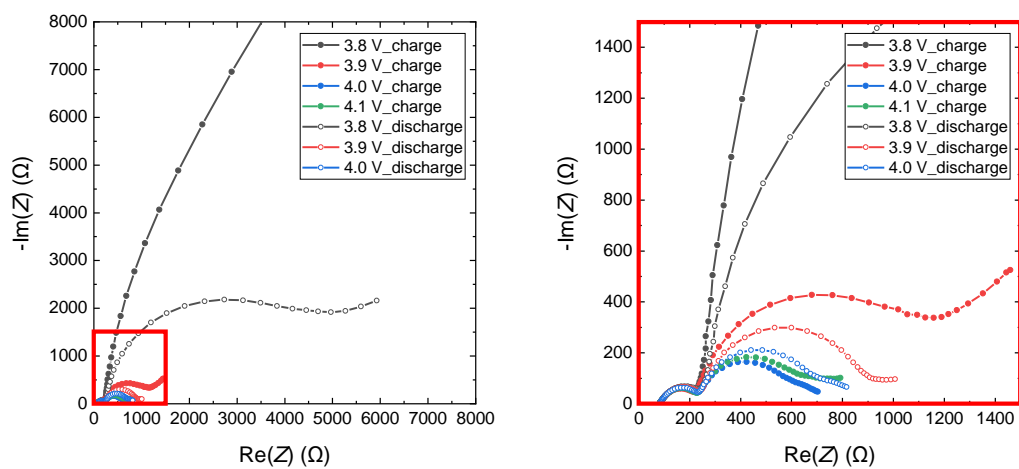


図 5.8 1 サイクル目における EIS の Nyquist 線図. 右図は, 左図赤枠の拡大図.

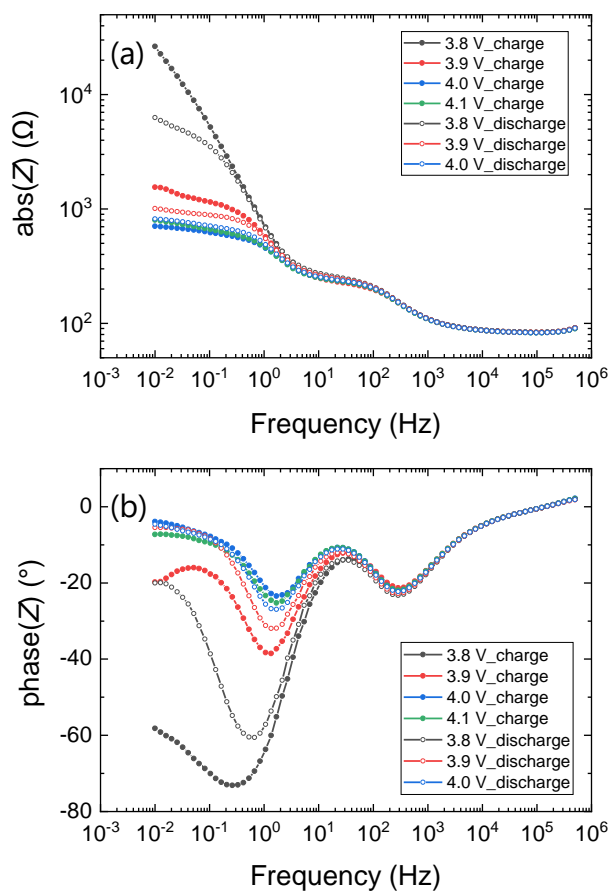


図 5.9 1 サイクル目における EIS の Bode 線図. インピーダンス Z の絶対値(a)と位相(b)の周波数依存性.

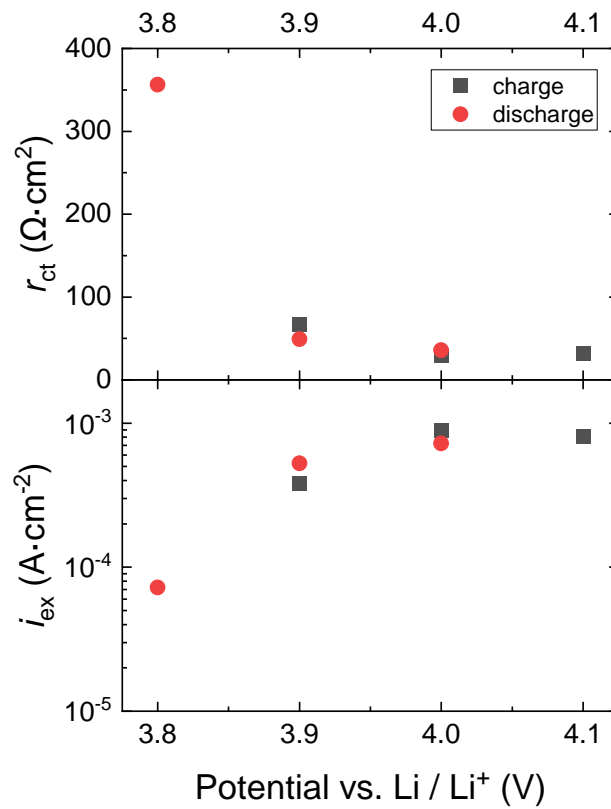


図 5.10 LCO 単結晶における電荷移動抵抗と交換電流密度の電位依存性

表 5.1 LCO 単結晶における電荷移動抵抗の電位依存性

Potential (V)	r_{ct} charge ($\Omega \text{ cm}^2$)	r_{ct} discharge ($\Omega \text{ cm}^2$)
3.8	-	356
3.9	67.4	48.9
4.0	28.9	35.6
4.1	31.7	-

表 5.2 LCO 単結晶における交換電流密度の電位依存性

Potential (V)	i_{ex} charge (A cm^{-2})	i_{ex} discharge (A cm^{-2})
3.8	-	7.22×10^{-5}
3.9	3.81×10^{-4}	5.25×10^{-4}
4.0	8.89×10^{-4}	7.22×10^{-4}
4.1	8.10×10^{-4}	-

5.3.2 Li_xCoO_2 単結晶における ab 面内のトレーサー拡散係数

電気化学的に Li 脱離した LCO 単結晶において、トレーサー拡散測定を行った。 ^6Li 電解液に一部分を沈め、拡散によって ^6Li 濃度がせりあがってくる様子を SIMS によって観察した。SIMS までの輸送中に拡散が進行する可能性に気を付けるため、試料は回収後 30 min 以内に SIMS へ輸送し、温度可変ホルダーによって液体窒素温度で冷却をした。

Li 組成 $x = 0.6$ における室温拡散実験後の ^6Li 同位体比を図 5.11 に示す。室温 19 h でおよそ 1 mm の拡散長を観察することができた。解析には一定ソースにつけたときの半無限解 [32]

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_f - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) \quad (5.1)$$

を使用した。得られた ab 面内トレーサー拡散係数 $D_{\text{ab||}}^*$ は $2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。これは Van der Ven[71, 105]が予想した値や、NMR[63], $\mu^+\text{SR}$ [66]の室温外挿値より速い。

温度依存性を測定するために一度測定した試料を SIMS に入れたまま温度可変ホルダーによって 120°C まで昇温し、試料を 3 h アニーリングした。その後改めて ^6Li 同位体比を測定したものを図 5.12 上に示す。もともと形成されていた ^6Li 同位体比のプロファイルが 120°C アニーリングによってさらに拡散長が伸びたことがわかる。ただし、およそ 2 mm の位置から拡散が進行しなかった。これは回収後の光学レーザー顕微鏡の観察(図 5.13)で SIMS 測定用のホルダーに固定するときにクラックが入ったために拡散が途切れてしまっていたことが確認された。

試料端からクラックまでの間を ^6Li は拡散できるとし、1次元拡散シミュレーションを陽解法によって計算した。その結果を図 5.12 下に示す。計算の結果、 120°C における ab 面内のトレーサー拡散係数は 10 倍の $2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。シミュレーションの結果に対して実際の ^6Li 同位体比が小さくなっているが、これはクラックにおける染み出しのためだと考えられる。

同様に $x = 0.5, 0.7$ でも測定を行い、得られた ^6Li 同位体比プロファイルをそれぞれ図 5.14 に示した。また、そこで得られた ab 面内トレーサー拡散係数の値を表 5.3 にまとめた。

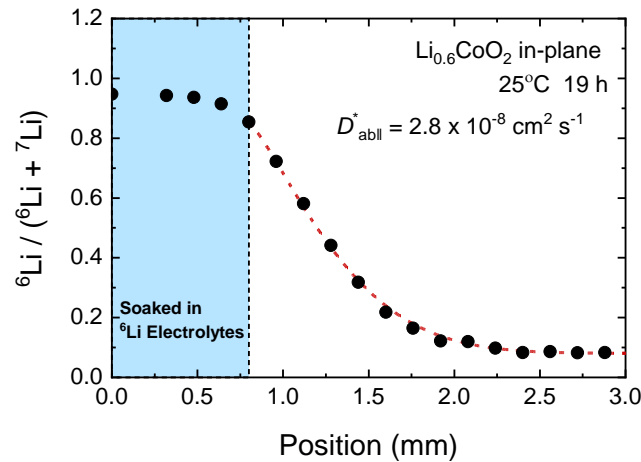


図 5.11 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 単結晶における室温 19 h 後の ab 面内 ^6Li 同位体比プロファイル

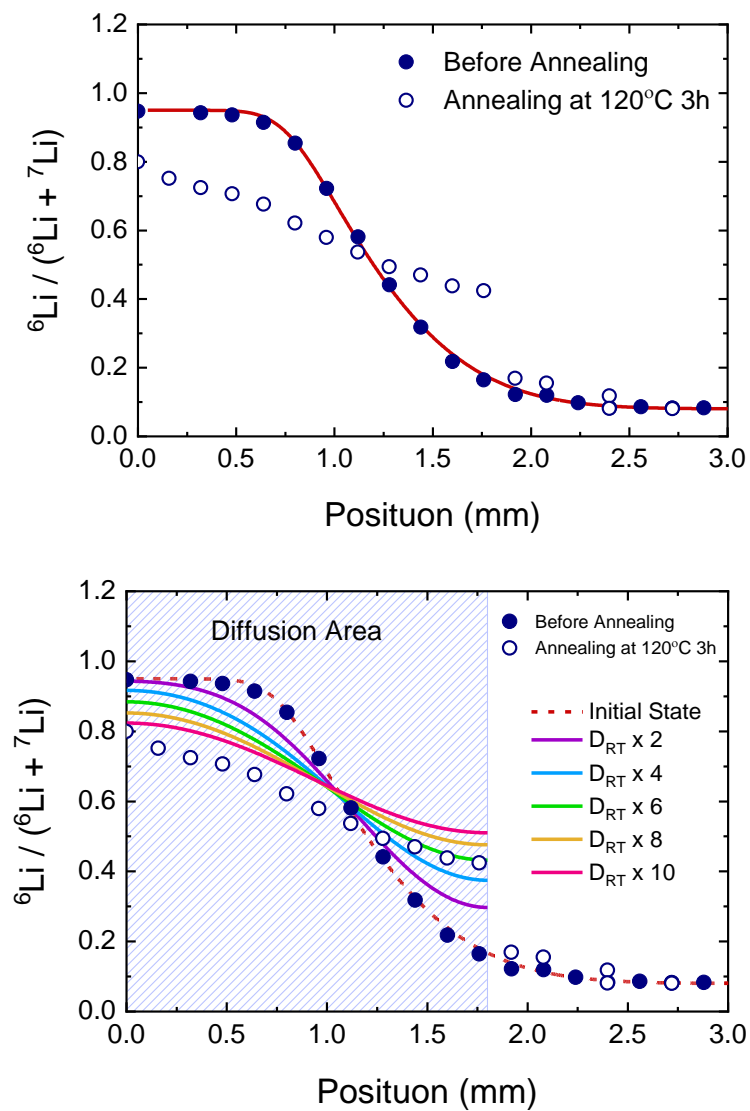


図 5.12 120°C, 3 h アニーリング後の $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 単結晶の ^6Li 同位体比プロファイル. 下は拡散シミュレーションとの比較図.

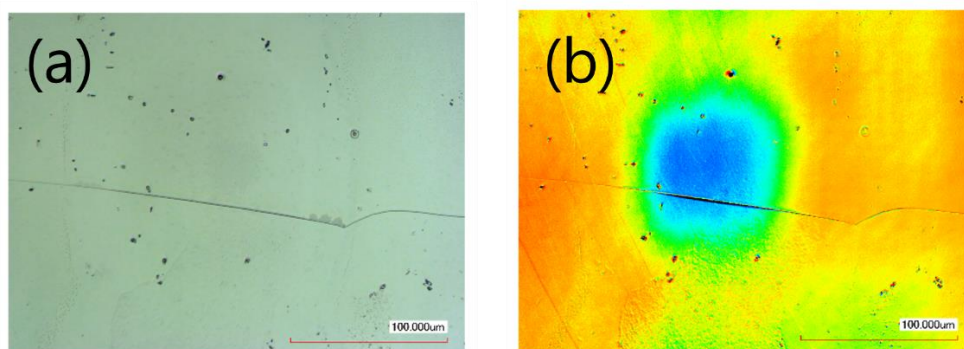


図 5.13 光学レーザー顕微鏡で観察された LCO 単結晶上のクラック

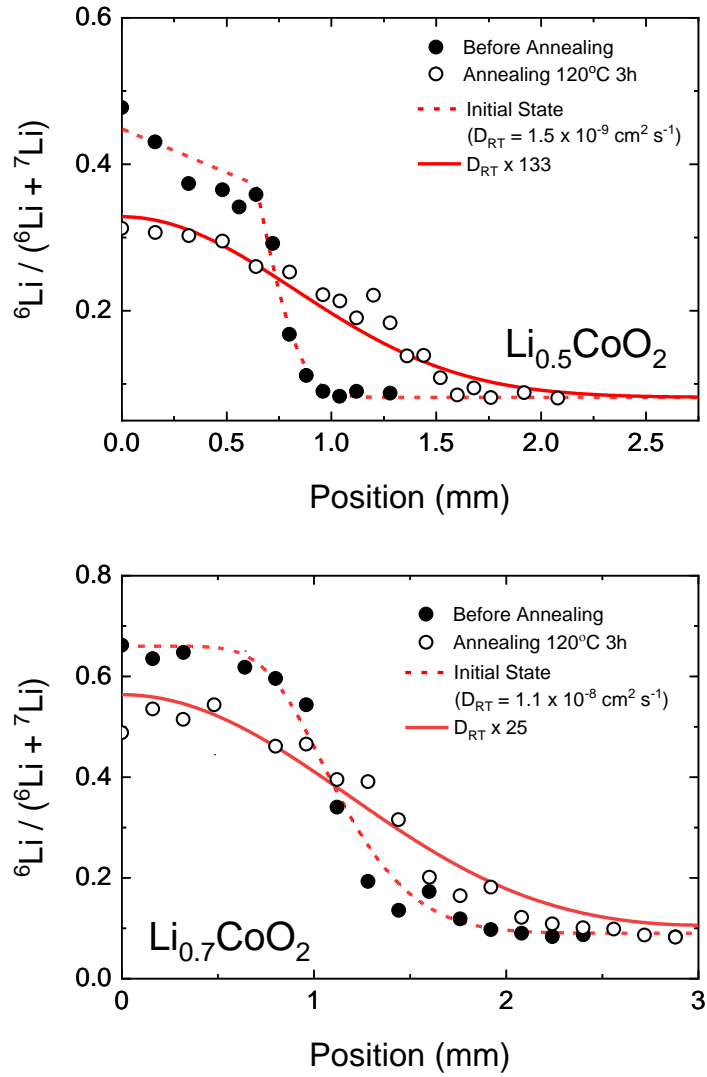


図 5.14 Li 組成 $x = 0.5$ (上), 0.7 (下) における室温での ${}^6\text{Li}$ 同位体比プロファイルと 120°C , 3 h アニーリング後の ${}^6\text{Li}$ 同位体比プロファイル

表 5.3 Li_xCoO_2 単結晶における ab 面内トレーサー拡散係数 $D_{\text{ab}\parallel}^*$

x in Li_xCoO_2 single crystal	Temp. ($^\circ\text{C}$)	$D_{\text{ab}\parallel}^*$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
0.7	25	1.1×10^{-8}
0.7	120	2.8×10^{-7}
0.6	25	2.8×10^{-8}
0.6	120	2.8×10^{-7}
0.5	25	1.5×10^{-9}
0.5	120	2.0×10^{-7}

次に得られた拡散係数の温度依存性を図 5.15 に示す. それぞれの活性化エネルギーは $x = 0.7, 0.6$ で 0.3 eV 程度 $x = 0.5$ においては 0.5 eV 程度であった. これらの値は第一原理計算による予測[105]や MD 計算による予測[135]とよく対応する. 特に文献[105]によれば, $x = 1/2, 1/3$ で秩序化による活性化エネルギーの上昇が予測されており, 今回観測されたの傾向も秩序化による活性化エネルギーの上昇をとらえている可能性がある. また実験においても電気化学的手法[43]と NMR[63]によって測られた化学量論組成近傍の値 (0.3 eV) と対応する.

ここで, NMR と $\mu^+\text{SR}$ との結果と比較したものを図 5.16 に示す. それぞれ Li 脱離した相に関しても測定しており, 活性化エネルギーも得ている. しかしその値はともに 0.1 eV 未満で非常に小さい. 温度範囲は低温によっており, 室温へ外挿すると NMR が $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\mu^+\text{SR}$ は $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり, 今回 SIMS で得られた $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と一致しない. ただし, 我々が測定した拡散係数をもとに低温へ外挿するとそれぞれの測定において観測量に変化があった温度域の中心を通る. NMR に関しては経験的に知られてはいたが[64], 今回 $\mu^+\text{SR}$ においても観測量の変化中心において他の測定法と互換性があることがわかった.

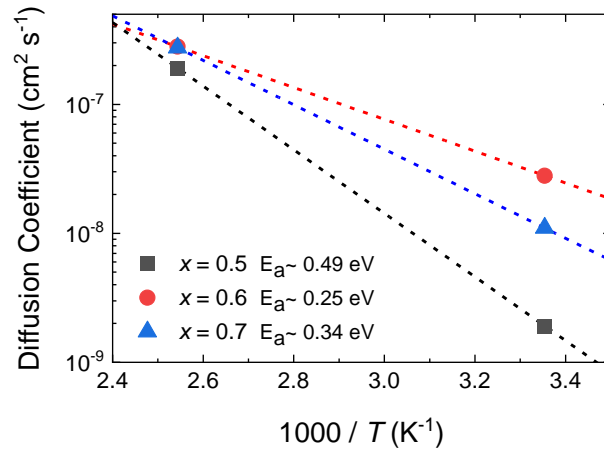


図 5.15 Li_xCoO_2 単結晶における $D_{ab||}^*$ の温度依存性

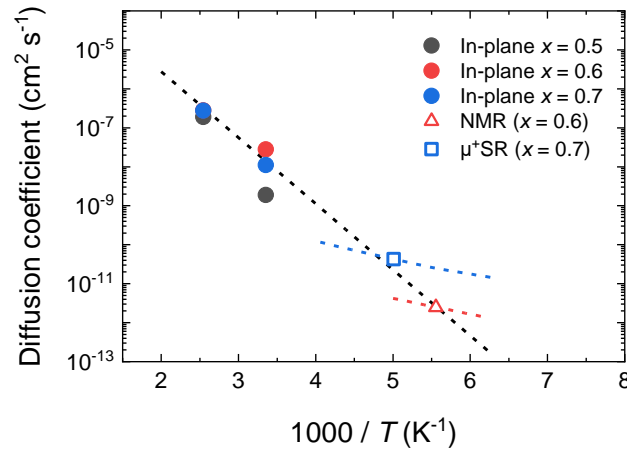


図 5.16 Li_xCoO_2 における $D_{ab||}^*$ と NMR, $\mu^+\text{SR}$ による拡散係数の温度依存性の比較

5.3.3 Li_xCoO_2 単結晶における PITT 測定

次に PITT の結果を示す. PITT によって得られた微分容量曲線を図 5.17, 容量-電位曲線を図 5.18 に示す. 微分容量曲線では ~ 3.9 V で二相共存反応による酸化還元ピークが, ~ 4.1 V と ~ 4.2 V で秩序/無秩序相転移に起因する酸化還元ピークを確認できた. このことから市販の LCO と同様の電気化学特性を持っていると言える. ただし図 5.18 の容量-電位曲線をみると充電時と放電時で重ならなかった. 微分容量曲線をみても放電時の方がよりピークが幅広となっている. これは各ステップで組成が平衡にならなかったためである. 理想的な条件からはずれていることを示唆しているが, 式(3.9)を用いて目安としての化学拡散係数を求めた.

得られた化学拡散係数を図 5.19 に示す. 比較のために 4.3.4 項で求めた c 軸配向 LCO 薄膜の化学拡散係数を示した. c 軸配向膜と比べて 2 桁ほど速い拡散係数を得ている. ただし, この結果はトレーサー拡散係数の結果を考慮するとあまり良い結果とはいえない. 化学拡散係数 \tilde{D} は理想的には自己拡散係数 D^* に熱力学因子 Θ を掛けることで求まるはずである. 今回薄膜の時とほとんど同様な電位-組成曲線を得ているため薄膜における Θ と単結晶における Θ は等しいはずである. したがって図 4.20 より, $0.5 < x < 0.7$ においては $\Theta \cong 10^1$ となる. トレーサー拡散係数 D^* は $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であったため期待される \tilde{D} の大きさも $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となる. つまり予想される \tilde{D} よりも 1-2 桁ほど低い値を得ている.

確認のため 4.15 V における緩和電流の時間依存性から得られた交換速度 a と交換電流密度から得られる交換速度 a で比較を行う. 図 5.20 に 4.15 V に充電したときの電位ステップにおける緩和電流の図を示す. ほとんどの時間において指数関数 1 つで表現できる. したがって式(2.33)にバックグラウンドを加えた式, すなわち

$$I(t) = I_b + \Delta Q \frac{a}{L} \exp\left(-\frac{a}{L}t\right) \quad (5.2)$$

を用いる. このとき試料の膜厚が $40 \mu\text{m}$ だとすると $a = 5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ を得る. 比較する交換電流密度は表 5.2 より $8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ を用いる. 電気化学測定による交換速度は式(2.28)より $a = \Theta i_{\text{ex}} / FC_{\text{Li}}$ の関係があった. LCO における Li 濃度は $0.055 \text{ mol cm}^{-3}$ であったため, $\Theta \cong 10^1$ とすれば交換電流密度からは $a = 2 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ が求まり, フィッティングで得た交換速度と一致する. したがって, 従来の薄膜電池と比較して試料厚さに対する動作速度は十分速いが, 交換速度で支配されていることがわかる.

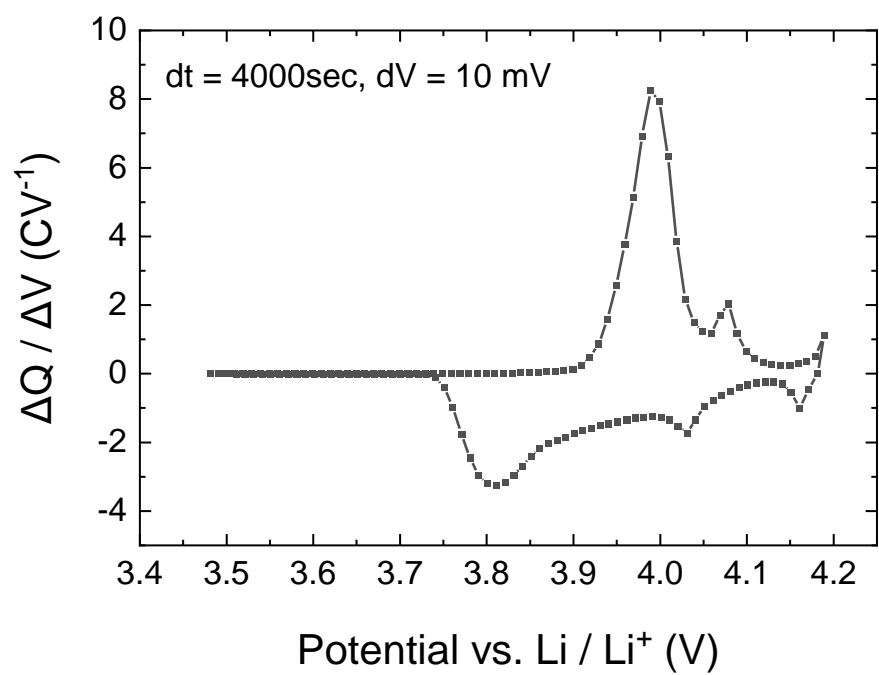


図 5.17 Li_xCoO₂ 単結晶における微分容量曲線

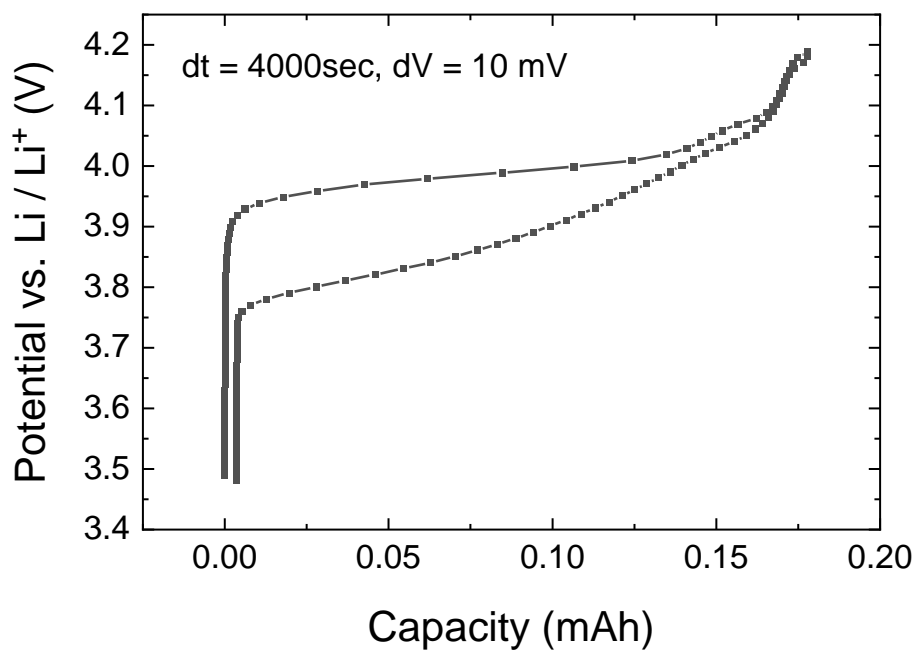


図 5.18 Li_xCoO₂ 単結晶における容量—電位曲線

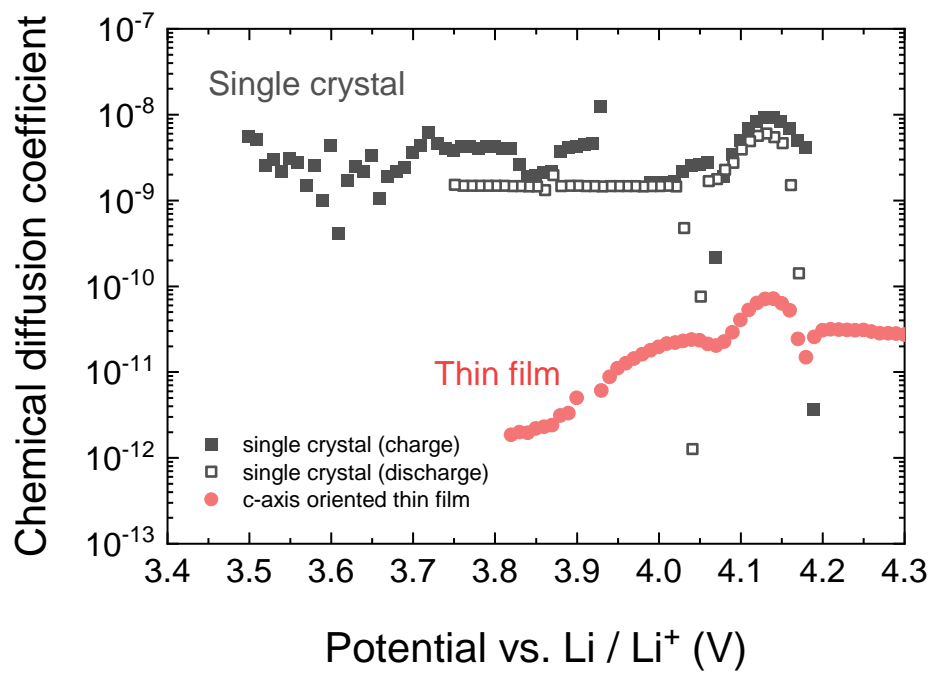


図 5.19 Li_xCoO_2 単結晶における有効化学拡散係数と LCO 薄膜の化学拡散係数

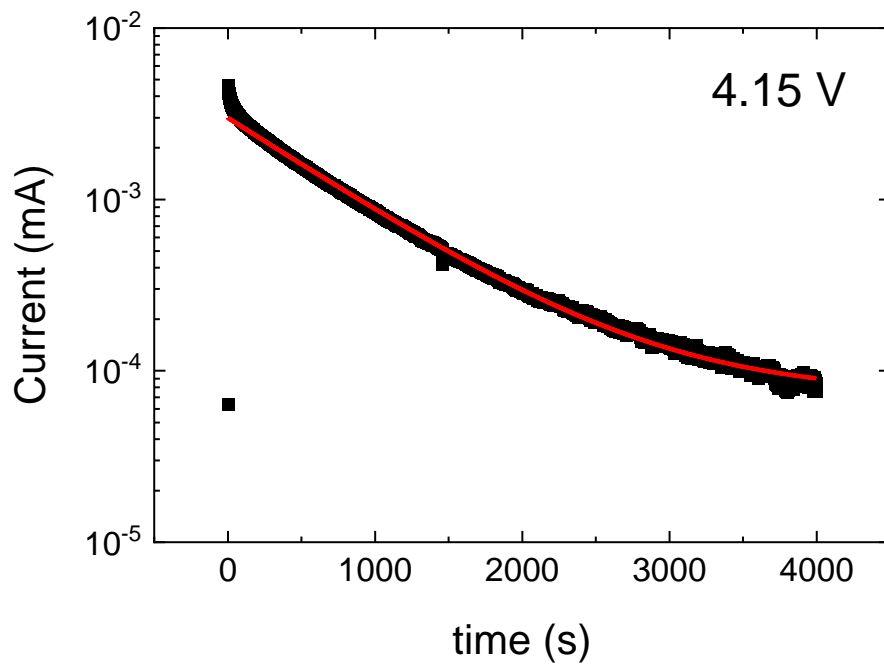


図 5.20 4.15 V における緩和電流の時間依存性

5.4 まとめ

FZ 法によって作製された LCO 単結晶と水系電解液を用いて ab 面内における高速拡散係数の値を初めて直接法で測定する事に成功した. 得られた $D_{ab\parallel}^*$ の大きさは $0.5 < x < 0.7$ において 10^{-9} – 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ であった. FZ 法で作製された LCO 単結晶の電気化学的特性は一般の LCO と遜色のないものであった. 温度依存性から活性化エネルギーは 0.3 – 0.5 eV であり, 核磁性によって測定された拡散係数との対応関係が明確になった. PITT 測定によって従来の電気化学測定では正確に測定する事が困難であることがわかったと同時に一般的な電解質の組み合わせでは単結晶 LCO の能力を引き出しきれないことがわかった.

第6章 まとめ・結論

本研究では Li 組成依存性をはじめとするリチウムイオン電池の動作環境における正極材の Li 拡散係数の測定法を確立し、リチウムイオン電池正極材料における拡散現象の理解を深めることを目的としていた。

薄膜試料から拡散係数の情報を得るために「ステップ同位体交換法」を新たに開発し、主要な正極材である LiMn_2O_4 と LiCoO_2 に適用した。室温での評価が可能のため、熱的に不安定になりやすい Li 脱離した試料においても安定して拡散係数を評価することができた。これにより、Li 組成が広い範囲で変化する正極材においては、空孔量の変化が大きい化学量論組成近傍で拡散係数が大きく上昇することがわかった。この振る舞いはおおそ空孔濃度に比例するものであり、空孔拡散機構がともに支配的であることが示された。従来の電気化学的測定との比較では化学量論組成近傍での自己拡散は小さいが、化学ポテンシャル勾配を与える化学拡散においては熱力学因子の補正により化学量論組成近傍でも比較的容易に Li の化学拡散ができることがわかった。

また、伝導度拡散係数と自己拡散係数の比較では LMO において $D_\sigma > D^*$ 関係が成り立っており、これは Li 同士の相互作用が Li^+ イオンの伝導機構に関与していることが示唆された。

LCO 薄膜においては試料の配向性と測定された Li 拡散がバルクの空孔濃度に大きく依存したことなどから従来の粒界拡散とは異なり特定の欠陥構造を経由した不連続な拡散と面内拡散が組み合わさることで c 軸方向に拡散する新たなモデルを提案し、その実現可能性に関して第一原理計算を用いて議論した。

LCO の持つ高速拡散の測定には FZ 法で作製された大型の LCO 単結晶と交換速度の速い水系の電解液を用いることでその測定を可能にした。さらに観察中に拡散が進行させないために液体窒素で冷却しながら SIMS 測定を行うことでより正確な測定を可能にした。

これにより他の測定法と関係性が不明瞭であった核磁性を用いた拡散係数がどのように比較できるかが明確になった。また、改めて電気化学的な測定法の限界が可視化された。また、従来の一般的な電解質の構成では LCO 単結晶の潜在能力を出し切れないことがわかった。

参考文献

- [1] The Royal Swedish Academy of Science, “Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019”, the Nobel Prize, 9 October 2019, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>.
- [2] W. S. Harris, *Electrochemical Studies in Cyclic Esters*; PhD thesis, University of California, Berkeley, 1958.
- [3] 日本化学会編,「化学便覧 基礎編」, 改訂 5 版, 丸善出版, 2004.
- [4] M. S. Whittingham, *Science*, 1976, **192**, 1126–1127.
- [5] M. S. Whittingham *Proc. IEEE*, 2012, **100**, 1518–1534.
- [6] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 1980, **15**, 783–789.
- [7] 吉野彰, 実近健一, 中島孝之, 二次電池, 特許第 2128922 号, 1985 年 5 月 10 日.
- [8] R. Fong, U. von Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 1990, **137**, 2009–2013.
- [9] 平成 5 年機械統計年報, 通商産業大臣官房調査統計部編, 1993.
- [10] 平成 6 年機械統計年報, 通商産業大臣官房調査統計部編, 1994.
- [11] 平成 11 年機械統計年報, 通商産業大臣官房調査統計部編, 1999.
- [12] 平成 16 年機械統計年報, 経済産業省経済産業政策局調査統計部編, 2006.
- [13] 平成 21 年機械統計年報, 経済産業省経済産業政策局調査統計部編, 2009.
- [14] 平成 26 年経済産業省生産動態統計年報 機械統計編, 経済産業省大臣官房調査統計グループ編, 2014.
- [15] 2019 年経済産業省生産動態統計年報 機械統計編, 経済産業省大臣官房調査統計グループ編, 2019.
- [16] NEDO 技術戦略研究センター TSC Foresight, vol.20「電力貯蔵分野の技術戦略策定に向けて」, 2017 年 7 月 14 日, <https://www.nedo.go.jp/library/foresight.html/>.
- [17] 九州電力送配電株式会社, 「でんき予報」, 2020 年 11 月 4 日, https://www.kyuden.co.jp/td_power_usages/pc.html/.
- [18] 旭タンカー株式会社, 「世界初ゼロエミッション電気推進タンカー 2 隻 建造発注に関するお知らせ」, 2020 年 10 月 8 日, <https://www.asahi-tanker.com/news-release/2020/303/>.
- [19] 日産自動車株式会社, 「リーフ[LEAF]Web カタログ」, <https://www3.nissan.co.jp/vehicles/new/leaf.html/>.
- [20] Tesla, Inc., 「Powerpack 電力系統用」, <https://www.tesla.com/jp/utilities/>.
- [21] 喜多英明, 魚崎浩平 著, 「電気化学の基礎」, 技報堂出版, 1983.
- [22] T. Kudo and M. Hibino, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 781–789.
- [23] 工藤徹一, 日比野光宏, 本間格 著, 「リチウムイオン電池の科学 ホスト・ゲスト系電極の物理化学からナノテク材料まで」, 内田老鶴圃, 2010.

- [24] C. Wagner, *Prog. Solid State Chem.*, 1975, **10**, 3–16.
- [25] J. Maier, *Z. Phys. Chem.*, 1984, **140**, 191–215.
- [26] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1961, **16**, 2213–2223.
- [27] W. Preis and W. Sitte, *Solid State Ionics*, 1996, **86–88**, 779–784.
- [28] N. J. Dudney and Y.-I. Jang, *J. Power Sources*, 2003, **119–121**, 300–304.
- [29] Y. Matsuda, N. Kuwata and J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 38–44.
- [30] H. Mehrer, “Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes”, Springer-Verlag, 2007.
- [31] R. Kubo, *Reports Prog. Phys.*, 1966, **29**, 255–284.
- [32] J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, Oxford University Press, 1979.
- [33] C. Montella, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **518**, 61–83.
- [34] B. C.H. Steele, J. A. Kilner, P. F. Dennis, A. E. McHale, M. Van Hemert and A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 1986, **18–19**, 1038–1044.
- [35] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**, 2258–2266.
- [36] W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 1569–1578.
- [37] A. Honders, J. M. der Kinderen, A. H. van Heeren, J. H. W. de Wit and G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 1985, **15**, 265–276.
- [38] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1985, **17**, 13–19.
- [39] Y. M. Choi, S. Il Pyun, J. S. Bae and S. I. Moon, *J. Power Sources*, 1995, **56**, 25–30.
- [40] J. Barker, R. Pynenburg, R. Koksang and M. Y. Saidi, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 2481–2488.
- [41] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 3024–3034.
- [42] M. D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1279–1289.
- [43] M. Okubo, Y. Tanaka, H. Zhou, T. Kudo and I. Honma, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 2840–2847.
- [44] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A422–A426.
- [45] C. H. Chen, A. A. J. Buysman, E. M. Kelder and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 1995, **80**, 1–4.
- [46] K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1821–1827.

- [47] H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina and I. Uchida, *J. Power Sources*, 1997, **68**, 540–544.
- [48] J. M. McGraw, C. S. Bahn, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. W. Readey and D. S. Ginley, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 187–196.
- [49] Y.-I. Jang, B. J. Neudecker and N. J. Dudney, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4**, A74–A77.
- [50] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 2001, **94**, 175–182.
- [51] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester and P. H. L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A699–A709.
- [52] H. Xia, L. Lu and G. Ceder, *J. Power Sources*, 2006, **159**, 1422–1427.
- [53] H. Xia and L. Lu, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 7014–7021.
- [54] S. B. Tang, M. O. Lai and L. Lu, *J. Alloys Compd.*, 2008, **449**, 300–303.
- [55] S. Shiraki, H. Oki and T. Hitosugi, *Surf. Interface Anal.*, 2016, **48**, 1240–1243.
- [56] M. Y. Saïdi, J. Barker and R. Koksang, *J. Solid State Chem.*, 1996, **122**, 195–199.
- [57] F. Cao and J. Prakash, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1607–1613.
- [58] M. Nishizawa, T. Uchiyama, K. Dokko, K. Yamada, T. Matsue and I. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 2011–2015.
- [59] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon and J. Jimenez-Jarquín, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2000, **72**, 36–46.
- [60] D. Shu, K. Y. Chung, W. Il Cho and K. B. Kim, *J. Power Sources*, 2003, **114**, 253–263.
- [61] S. B. Tang, M. O. Lai and L. Lu, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **111**, 149–153.
- [62] D. W. McCall, D. C. Douglass and E. W. Anderson, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, 1963, **67**, 336–340.
- [63] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, T. Moriga, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 821–826.
- [64] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai and M. Wilkening, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 1–11.
- [65] V. W. J. Verhoeven, I. M. De Schepper, G. Nachtegaal, A. P. M. Kentgens, E. M. Kelder, J. Schoonman and F. M. Mulder, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4314–4317.
- [66] J. Sugiyama, K. Mukai, Y. Ikeda, H. Nozaki, M. Månsson and I. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 147601.
- [67] J. Sugiyama, *J. Phys. Soc. Japan*, 2013, **82**, SA023.
- [68] J. Sugiyama, H. Nozaki, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, G. D. Morris and C. Delmas, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **72**, 1–9.

- [69] K. Mukai, Y. Ikedo, H. Nozaki, J. Sugiyama, K. Nishiyama, D. Andreica, A. Amato, P. L. Russo, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, K. H. Chow, K. Ariyoshi and T. Ohzuku, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 1–4.
- [70] Y. Ikedo, J. Sugiyama, O. Ofer, M. Månsson, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer and K. H. Chow, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, **225**, 012017.
- [71] A. Van der Ven and G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, **3**, 301–304.
- [72] V. F. Sears, *Neutron News*, 1992, **3**, 26–37.
- [73] S. Takai, K. Yoshioka, H. Iikura, M. Matsubayashi, T. Yao and T. Esaka, *Solid State Ionics*, 2014, **256**, 93–96.
- [74] K. Kamazawa, H. Nozaki, M. Harada, K. Mukai, Y. Ikedo, K. Iida and T. J. Sato, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 94401.
- [75] N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi and J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 266–271.
- [76] T. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki and H. Tamura, *J. Solid State Chem.*, 1984, **54**, 100–107.
- [77] R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 1998, **106**, 175–187.
- [78] A. V. Berenov, J. L. MacManus-Driscoll and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 1999, **122**, 41–49.
- [79] K. Watanabe, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi and H. Haneda, *Appl. Phys. Express*, 2011, **4**, 055801.
- [80] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 1983, **18**, 461–472.
- [81] B. Xu and S. Meng, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 4971–4976.
- [82] M. Nakayama, M. Kaneko and M. Wakihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 13963–13970.
- [83] H. Abiko, M. Hibino and T. Kudo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, **1**, 114–116.
- [84] K. Y. Chung, H. S. Lee, W.-S. Yoon, J. McBreen and X.-Q. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A774–A780.
- [85] M. Bianchini, E. Suard, L. Croguennec and C. Masquelier, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 25947–25955.
- [86] Y. H. Wen, E. B. Yang, S. J. Xiang, L. A. Fu and S. Q. Fang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, **247**, 199–203.
- [87] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon and J. Jimenez-Jarquin, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2000, **72**, 36–46.
- [88] C. M. Julien and A. Mauger, *Coatings*, 2019, **9**, 386.

- [89] C. Schwab, A. Höweling, A. Windmüller, J. Gonzalez-Julian, S. Möller, J. R. Binder, S. Uhlenbruck, O. Guillon and M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 26066–26076.
- [90] A. K. Hjelm and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1747–1759.
- [91] I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama and Z. Ogumi, *Electrochem. commun.*, 2003, **5**, 502–505.
- [92] J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans and H. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2427–2433.
- [93] J. Rahn, P. Heitjans and H. Schmidt, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 15557–15561.
- [94] J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, 1951, **22**, 74–77.
- [95] R. T. P. Whipple, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1954, **45**, 1225–1236.
- [96] Q. Shi, Y. Takahashi, J. Akimoto, I. C. Stefan and D. A. Scherson, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, **8**, 4–8.
- [97] K. Hoang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 18271–18280.
- [98] E. Lee, K. R. Lee and B. J. Lee, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 13008–13017.
- [99] A. Van Der Ven, J. Bhattacharya and A. A. Belak, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1216–1225.
- [100] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15268–15276.
- [101] S. Kim and S. Pyun, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 987–997.
- [102] K. Dokko, M. Mohamedi, M. Umeda and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A425–A429.
- [103] M. D. Chung, J. H. Seo, X. C. Zhang and A. M. Sastry, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, A371–A378.
- [104] G. E. Murch, *Solid State Ionics*, 1982, **7**, 177–198.
- [105] A. Van der Ven, G. Ceder, M. Asta and P. D. Tepesch, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **64**, 184307.
- [106] J. Howard, Z. D. Hood and N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. Mater.*, 2017, **1**, 075406.
- [107] E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y. Vlasov, A. Pradel and M. Ribes, *J. Non. Cryst. Solids*, 1996, **208**, 1–20.
- [108] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less and A. M. Sastry, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 7904–7929.
- [109] M. Nishizawa, T. Ise, H. Koshika, T. Itoh and I. Uchida, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1367–1371.

- [110] J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359–367.
- [111] Y. Matsuda, N. Kuwata, T. Okawa, A. Dorai, O. Kamishima and J. Kawamura, *Solid State Ionics*, 2019, **335**, 7–14.
- [112] N. Kuwata, N. Iwagami, Y. Tanji, Y. Matsuda and J. Kawamura, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A521-A527.
- [113] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori and N. Sata, *Electrochem. commun.*, 2004, **6**, 417–421.
- [114] S. Shiraki, T. Shirasawa, T. Suzuki, H. Kawasoko, R. Shimizu and T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 41732–41737.
- [115] H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, R. Huang, T. Hitosugi, Y. H. Ikuhara, H. Oki and Y. Ikuhara, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 618–622.
- [116] P. V. Ong, Z. Yang, P. V. Sushko and Y. Du, Formation, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5515–5520.
- [117] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. García, N. Dudney and S. V. Kalinin, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 749–754.
- [118] N. Balke, S. Kalnaus, N. J. Dudney, C. Daniel, S. Jesse and S. V. Kalinin, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3399–3403.
- [119] X. Zhu, C. S. Ong, X. Xu, B. Hu, J. Shang, H. Yang, S. Katlakunta, Y. Liu, X. Chen, L. Pan, J. Ding and R. W. Li, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1084.
- [120] M. Hayashi, M. Takahashi and Y. Sakurai, *J. Power Sources*, 2007, **174**, 990–995.
- [121] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
- [122] D. Sheppard, R. Terrell and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 134106.
- [123] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9901–9904.
- [124] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2091–2097.
- [125] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1114–1123.
- [126] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka and A. Tasaka, *J. Raman Spectrosc.*, 1997, **28**, 613–617.
- [127] S. Levasseur, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, L. Gautier, A. Audemer, G. Demazeau, A. Largeteau and C. Delmas, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 348–354.
- [128] R. Kutner, *Phys. Lett. A*, 1981, **81**, 239–240.
- [129] S. Takeuchi, H. Tan, K. K. Bharathi, G. R. Stafford, J. Shin, S. Yasui, I. Takeuchi and L. A. Bendersky, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 7901–7911.

- [130] K. Kawashima, T. Ohnishi and K. Takada, *ACS Appl. Energy Mater.*, (in press)
DOI:10.1021/acsaem.0c01973.
- [131] K. Kataoka and J. Akimoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 2019, **127**, 521–526.
- [132] Y. Maruyama, S. Minamimure, C. Kobayashi, M. Nagao, S. Watauchi and I. Tanaka, *R. Soc. Open Sci.*, 2018, **5**, 181445.
- [133] S. Nakamura, A. Maljuk, Y. Maruyama, M. Nagao, S. Watauchi, T. Hayashi, Y. Anzai, Y. Furukawa, C. D. Ling, G. Deng, M. Avdeev, B. Büchner and I. Tanaka, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 415–420.
- [134] E. E. Levin, S. Y. Vassiliev and V. A. Nikitina, *Electrochim. Acta*, 2017, **228**, 114–124.
- [135] E. Lee, K. R. Lee and B. J. Lee, *Comput. Mater. Sci.*, 2018, **142**, 47–58.

謝辞

本研究を遂行するにあたり終始変わらぬご指導をいただいた国立研究開発法人物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点の桑田直明 先生と東北大学研究推進・支援機構の河村純一 特任教授に心より感謝を申し上げます。また、2019 年 4 月より所属が変更になった際に受け入れて下さり、本論文をまとめるにあたり多くのご助言をいただきました東北大学多元物質科学研究所の寺内正己 教授、佐藤庸平 准教授、森川大輔 助教に心より感謝の意を申し上げます。また、2019 年 4 月より研究活動の場として受け入れて下さり、ご助言いただきました国立研究開発法人物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点の高田和典 拠点長、同拠点全固体電池グループの大西剛 グループ長、太田鳴海氏、三好正悟氏に心より感謝を申し上げます。

SIMS の測定にご協力いただきました東北大学工学研究科の宮崎孝道氏、同大学多元物質科学研究所の宍戸理恵氏、国立研究開発法人物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点の長瀧篤子氏、同研究所先端材料解析研究拠点の松下恭介氏に心より感謝を申し上げます。

VASP を用いた第一原理計算においてご助力・ご助言いただきました国立研究開発法人物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点の田中喜典氏に心より感謝を申し上げます。

薄膜試料の製作や電気化学測定においてご助言いただき、移動先でも度々お話を聞いて下さりました現・国立研究開発法人産業技術総合研究所の石垣範和氏に心より感謝を申し上げます。

そして最後に学生生活を通して出会ったすべての方々と家族に心より深く感謝を致します。